SÉRIE A, Nº 4184
Nº d'ordre :
5035

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Henri GUÉGUEN

1re *THÈSE*

Recherches sur les effets chimiques suscités par les ultrasons dans les solutions aqueuses de quelques halogénures

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

10 MAR 1965

Soutenues le Mars 1964 devant la Commission d'examen :

MM. AMIEL *Président*
SOUCHAY, LEFORT *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1964

Série A, nº 4184
Nº d'ordre :
5035

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Henri GUÉGUEN

1re *THÈSE*

Recherches sur les effets chimiques suscités par les ultrasons dans les solutions aqueuses de quelques halogénures

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le Mars 1964 devant la Commission d'examen :

MM. AMIEL — *Président*
SOUCHAY, LEFORT — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1964

R UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B)
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathémat.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT ...	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY ...	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).
Mme LELONG	T	Mathémat. II (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique II Thermod. (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale.
POSSOMPÈS	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie physico-chim
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques
GUINOCHET	T	Biol végét. (S.P.C.N.) (Orsay)

PROFESSEURS *(suite)*

ROLLET	T	Chimie minérale.
M^lle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales.
BRICART	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
M^me ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA	T	Étude des mol. naturelles complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT	T	Physicochimie des radioéléments.
M^lle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay)
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.)
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).
M^me COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique
ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe.
FRANC	T	Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA	T	Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.
FORTRAT	T	Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
M^lle FOURCROY		Biol. végétale (S.P.C.N.).
M^me CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
M^lle VEIL		Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique
COMOLET	T	Mécanique des fluides
CORABŒUF		Physiol. animale (Orsay).
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.).
J. JULLIEN		Chim. (S.P.C.N.) (Orsay)
MALGRANGE	T	Techn. math. de la Phys.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	T	Phys. (E.N.S.) (Orsay)
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL	T	Math. (E.N.S. féminine).
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Mécanique céleste.
ABELÈS		Physique (S.P.S.C.N.)
AMAT		Physique (P.C.B.).
AUBOIN		Géologie.
M^me BENOIT-GUEUTAL		Physique nucl. et radioactivité.
BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
BRUHAT	T	Mathématiques (M.P.C.).
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL		Physique (M.G.P.) (Orsay).
DEHEUVELS	T	Mathématique Propédeutique (Orsay).
D'ESPAGNAT		Physique théorique (Orsay).
FURON		Géologie (S.P.C.N.).
M^me GANS	T	Génétique.
GENEVÈS	T	Biologie végétale (P.C.B.).
GUILBERT		Physique (C.U.S., Orléans).
HUPE		Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale.
LIONS	T	Analyse numérique.
MAITTE		Chimie (P.C.B.).
MEYER		Physique propédeutique.
NICOLAS		Géologie appliquée.
PANIGEL		Biologie générale.
RAVIER		Pétrographie.
ROSEAU	T	Mécanique théoriq. des fluides.
ROUBINE		Électronique.
SILBER	T	Chimie (P.C.B.).
UEBERSFELD	T	Électronique.
YVON	T	Théories physiques.

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN.

AUX CHÈRES MÉMOIRES DE MON PÈRE ET DE MA MÈRE

Hommage filial

J'adresse mon souvenir ému et reconnaissant à la mémoire du Professeur P. Job qui avait bien voulu m'accueillir au Laboratoire de Chimie C, puis me faire entrer au C. N. R. S.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie des Solides que dirige M. le Professeur J. Amiel. Je lui dois ses conseils, ses suggestions et ses encouragements. Je lui demande de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance et, s'il le permet, aussi l'assurance de ma très sincère affection.

J'ai trouvé en M. M. Lefort, l'appui de précieux conseils. Je le prie d'agréer l'expression de ma gratitude.

Je dois à M. P. Souchay, qui a bien voulu faire partie du jury, des observations qui m'ont été précieuses.

Mes remerciements vont aussi au C. N. R. S. pour les moyens qu'il a bien voulu mettre à ma disposition et grâce auxquels j'ai pu mener à bonne fin cette étude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550011_0040

Thèse de Paris, 1964

Laboratoire de Chimie des solides de la Faculté des Sciences de Paris
(Professeur M. Amiel)
1, rue Victor-Cousin, Paris 5e

RECHERCHES SUR LES EFFETS CHIMIQUES SUSCITÉS PAR LES ULTRASONS DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES DE QUELQUES HALOGÉNURES

Par

Henri GUÉGUEN

INTRODUCTION

F. O. Schmitt, C. H. Johnson et A. R. Olson (1) *ont été les premiers en 1929 à observer des effets chimiques dans les solutions aqueuses exposées aux ultrasons (U. S.). Depuis cette date, la sonochimie a déjà fait l'objet de nombreuses publications* (2). *On y trouve notamment une étude détaillée de certains aspects du problème de l'oxydation de l'iodure de potassium. La quantité d'iode dégagé, définie par un dosage à l'hyposulfite dépend :*

1° *De facteurs ultrasonores :*

Fréquences ultrasonores N (3) (4) (5),
puissance acoustique et travail ultrasonore (2, *d*) (4) (5) (6) (7) (8) (24).
Train d'ondes stationnaires (9).

2° *De facteurs thermodynamiques définissant l'état de la solution :*

Volume de la solution (2, *d*) (5) (7) ;
concentration en KI (2, *d*) (5) (7) (10) ;
p*H* (2, *d*) (8) (10) ;
température (2, *b*) (2, *d*) (11) (24) ;
nature du gaz dissous (2, *d*) (7) (10) (12) ;
importance pratique de la quantité de gaz dissous (2, *b*) (7) (11).

Quelle que soit la nature supposée de l'acte primaire qui suit la fissuration brutale de l'eau par l'onde ultrasonore d'une certaine intensité, on admet généralement aujourd'hui, suivant les hypothèses suggérées par Prud' Homme et Grabar (7) *que les radicaux* H *et* OH *produits par sonolyse de l'eau se combinent en partie dans la bulle de cavitation ou à son interface en formant des produits moléculaires* H_2, H_2O_2 *et que les radicaux* OH *et les atomes* H *(et éventuellement* HO_2*) non combinés diffusent dans la solution où ils pourront donner lieu à des réactions chimiques. Toutefois cette conclusion n'est pas exclusive. Il est connu depuis les observations de Frentzel et Schultes* (13) *que l'eau soumise aux ultrasons de grande intensité émet à partir du volume vibrant une luminescence directement visible dans l'obscurité et l'idée suivant laquelle l'action oxydante développée par les ultrasons était d'ordre photochimique a été parfois avancée* (2). *Cette hypothèse a connu des fortunes diverses sans que pourtant on ait cherché à montrer à ce jour que les oxydations développées dans les solutions d'halogénures exposées aux ultrasons soient liées réellement et dans une certaine proportion aux phénomènes optiques qui se manifestent par la sonoluminescence. Si donc, on a tendance à attribuer les effets chimiques des ultrasons sur les solutions aqueuses essentiellement aux radicaux libres produits par sonolyse de l'eau, cette action indirecte n'exclut pas pour autant un effet photochimique non sur le solvant (l'eau), mais sur le soluté, en corrélation avec la sonoluminescence. En particulier si les modifications chimiques observées sur des solutés tels que iodure, bromure, chlorure, sont dues à un effet « indirect », elles seront indépendantes de leur concentration, lorsque la solution sera suffisamment concentrée pour que tous les radicaux produits puissent agir sur le corps dissous. Par contre, si l'action du rayonnement ultrasonore induit*

un effet photochimique, par exemple un effet de photosensibilisation, l'effet noté augmentera avec leur concentration. Or c'est bien ce que j'ai observé dans les solutions de KI, BKr *ou* KCl *exposées aux ultrasons. Aussi j'ai entrepris l'étude des effets sonochimiques déclenchés dans les solutions aqueuses de ces halogénures en considérant en premier lieu les phénomènes d'oxydo-réduction dont elles sont le siège comme liés à la présence probable des radicaux* H *et* OH. *Mais j'ai dû m'affranchir de l'idée suivant laquelle seul l'effet indirect interviendrait dans les modifications suscitées par les ultrasons dans les solutions aqueuses. J'ai supposé que se superposait à l'effet indirect un effet photochimique induit par la triboluminescence de la solution.*

On trouvera dans ce travail après un exposé plus spécifiquement technique réservé au matériel, une étude théorique et expérimentale de la sonolyse de l'eau et des solutions de iodure, bromure, ou chlorure de potassium. L'étude comporte donc 5 parties :

La première comprend une description du matériel d'émission, un résumé de la technique que je me suis attaché à mettre au point et l'étalonnage thermique et radiométrique du projecteur.

L'énoncé du problème se rapportant à la nature de l'acte primaire qui déclenche les phénomènes sonochimiques, ainsi que les trois hypothèses qui sont aujourd'hui proposées, se trouvent exposés dans la deuxième partie et servent d'introduction à une étude de la sonolyse de l'eau. Cette étude expérimentale permet suivant la méthode d'étude cinétique introduite en radiochimie par Allen et Schwartz (14), *une évaluation des produits moléculaires et radicalaires produits par sonolyse de l'eau pure.*

Dans les troisième, quatrième et cinquième parties se trouve une étude expérimentale de la formation de l'eau oxygénée et des halogènes dans les solutions d'iodure, de bromure ou de chlorure soumises aux ultrasons. L'exposé des expériences se rapporte à l'influence du pH, *de la nature du gaz dissous et avant tout à celle de la concentration de l'halogénure. L'étude expérimentale de son rôle dégage une notion nouvelle de son importance et conduit à envisager un schéma cinétique possible de la formation de l'eau oxygénée par effet indirect, de l'halogène par deux effets concomitants, l'un photochimique et l'autre indirect.*

CHAPITRE PREMIER

APPAREILLAGE. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. ÉTALONNAGE

Appareillage

Les chercheurs qui entreprennent des études en sonochimie ont à leur disposition un mode principal de production des sons de fréquence élevée. Ils peuvent utiliser les courants haute fréquence (H. F.) pour exciter électriquement un quartz piézo-électrique (ou éventuellement une céramique). Les courants H. F. sont transformés en vibrations ultrasonores, en mettant à profit le phénomène piézo-électrique suivant les travaux de Langevin. C'est à ce mode de production qu'il a été fait appel. Le matériel d'émission que j'ai mis en œuvre comporte un générateur électronique S. C. A. M. alimentant un quartz piézo-électrique dont la fréquence de travail est 960 kz/s.

Générateur H. F.

Le générateur auto-oscillant fournit la tension H. F. nécessaire à l'alimentation du vibrateur piézo-électrique. Une capacité variable permet d'accorder la fréquence autour de la valeur 960 kz/s pour être en accord avec la fréquence propre du quartz. Un rhéostat agissant sur un transformateur d'alimentation permet de réduire à volonté le régime maximum de puissance du générateur. Les différents régimes peuvent être repérés au moyen d'un milliampèremètre branché dans le circuit anodique du générateur. A son régime de travail, la puissance électrique consommée par le générateur est 204 W environ.

Projecteur ultrasonore

Le générateur H. F. de la S. C. A. M. est couplé à un projecteur ultrasonore médical (*) à membrane vibrante en acier, de 3 mm d'épaisseur. Les pièces métalliques du projecteur sont reliées à la masse du poste H. F. et à la terre. Son électrode H. F. est connectée au pôle H. T. du générateur à l'aide d'un câble de cuivre tressé, de 10 cm de long, tendu en l'air.

Le projecteur est équipé d'un quartz de 3 mm d'épaisseur. Une face du quartz est collée à la membrane vibrante, l'autre face étant appuyée contre l'élec-

(*) Projecteur employé antérieurement par M. le Professeur A. Dognon du Laboratoire de l'École de Médecine.

trode H. T. Le quartz est ainsi excité par le champ H. F. qui règne entre l'électrode et la masse du projecteur.

Fluide transmetteur

Le faisceau ultrasonore, émis par le projecteur, se propage dans l'eau courante d'un réfrigérant constitué par un cylindre en pyrex soudé à la cire sur la base du projecteur (fig. 1). L'eau du réfrigérant sert également à refroidir la membrane vibrante et à réduire l'échauffement du quartz afin qu'il ne perde pas sa rigidité diélectrique.

Dimensions du réfrigérant : hauteur 25 cm, diamètre 4 cm.

Cellule d'ultrasonation

La cellule d'ultrasonation est constituée d'un cylindre ($d = 2{,}5$ cm) en verre, fermé à chaque extrémité par une calotte sphérique (fig. 1), celle du bas

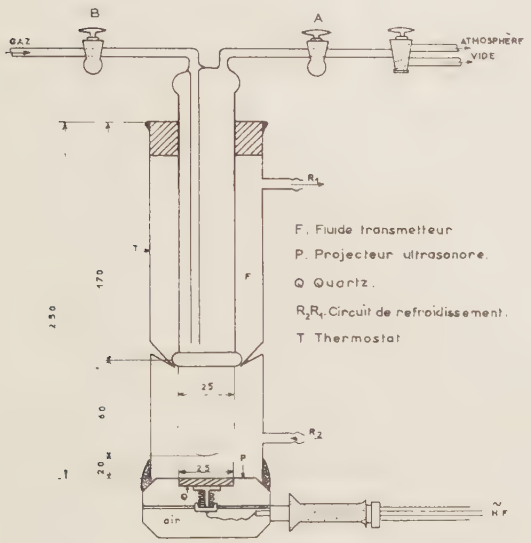

FIG. 1.

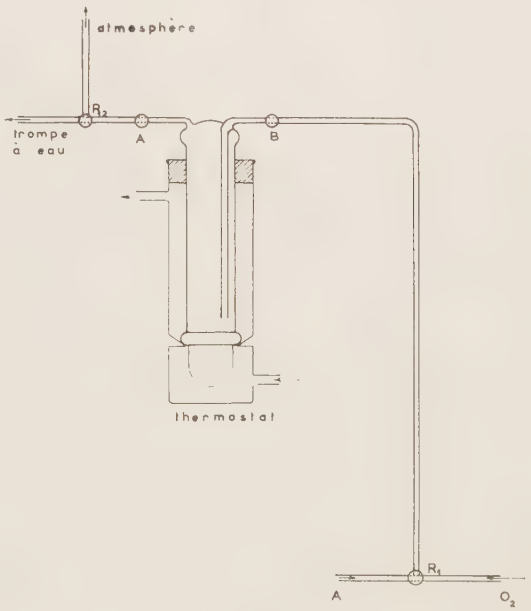

FIG. 2.

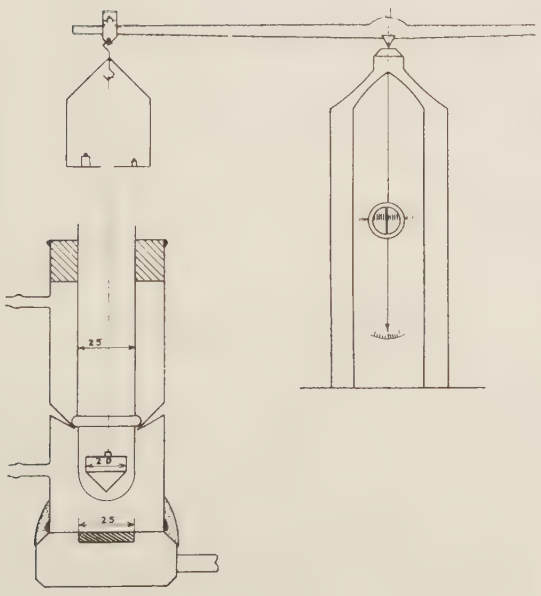

FIG. 3.

FIG. 1. — *Schéma du dispositif pour sonolyse.*

FIG. 2. — *Montage pour la saturation en gaz du liquide.*

FIG. 3. — *Méthode de la balance pour la mesure de l'énergie absorbée.*

en verre mince (0,5 à 0,8 mm d'épaisseur) est transparente aux ultrasons (U. S.). Elle constitue la fenêtre de la cellule. Son diamètre utile est voisin de 2 cm. La calotte du haut en verre épaissi est traversée par deux tubes de verre munis respectivement d'un robinet A et B tenant le vide. Le robinet « A » permet de mettre l'éprouvette en communication par l'intermédiaire d'un robinet à 3 voies R_2 soit avec la trompe à eau pendant la période de dégazage, soit avec l'atmosphère pendant la période de regazage. Le robinet « B » sert à mettre la cellule en communication avec la bouteille du gaz choisi (fig. 2).

La géométrie du dispositif permet d'assurer à la cellule une position invariable par rapport au faisceau ultrasonore et d'en maintenir la fenêtre à une distance/constante du vibrateur. En effet, le réfrigérant est muni de trois protubérances sur lesquelles s'appuie le collier qui entoure le tube de verre, qui est d'autre part, guidé par le bouchon qui ferme la partie supérieure du thermostat. Dans ces conditions, la fenêtre de la cellule est à la distance constante (2 cm) de la membrane vibrante et d'autre part, sa section droite coïncide sensiblement avec la section droite du flux ultrasonore. En fait, la cellule n'est définitivement munie de sa partie supérieure qu'après mesure de la transparence de sa fenêtre aux U. S., comme cela sera décrit plus loin.

Champ électrique

Un autotransformateur circulaire variable fournit une tension allant de 0 à 125 V efficaces. Cette tension est appliquée au primaire d'un transformateur Philips M 762 706 qui peut fournir au secondaire 5 000 V efficaces.

Les électrodes immergées dans le liquide vibrant sont constituées par deux plaques rectangulaires de l'alliage S. V. 50 de la C. I. M. E., isolées au verre. Deux fils de molybdène sont soudés à ces électrodes et permettent de les relier aux câbles H. T.

Les tubes de verre qui assurent l'isolement des fils de molybdène traversent la calotte sphérique en verre épaissi qui ferme l'éprouvette de traitement. On peut ainsi assurer aux électrodes une position invariable au milieu du liquide traité. Lorsque le liquide est soumis aux U. S. il se produit un faible geyser entre les deux électrodes dont la distance moyenne est de 13 mm et la hauteur immergée 40 mm.

La tension électrique qui règne entre les deux électrodes au cours des expériences est environ 3 000 V efficaces. Elle crée un champ E perpendiculaire au champ U. S.

Source du rayonnement ultraviolet

La source d'ultraviolet est constituée par un brûleur H. P. 125 Philips à allumage automatique, alimenté sous 220 V alternatif. La douille sur laquelle est fixé le culot du brûleur a été soudée à l'aide d'un ciment réalisé avec un mélange de silicate de soude et de poudres de zinc et d'amiante, à un tube de verre dans lequel se trouvent les fils d'amenée du courant. La douille et le culot sont eux-mêmes enrobés du même ciment afin d'éviter que les gaz enfermés ne modifient la pureté du gaz qui surnage le liquide irradié.

Le tube de verre qui est cimenté au brûleur, comme on l'a dit, traverse le bouchon qui sert à fermer l'éprouvette de traitement. De la sorte on peut assurer au brûleur une position invariable au milieu du liquide irradié par les ultrasons et les ultraviolets. Le tube de quartz du brûleur qui se trouve complètement immergé écrase le geyser sans pourtant empêcher la cavitation.

La température du liquide irradié a été de $19° \pm 1°$. On pourra donc considérer, compte tenu de la température ambiante que le brûleur fonctionne à un régime peu poussé, en particulier, on peut penser que l'émission spectrale du tube comprendra notamment les raies de résonance 2 527 et 1 848 Å.

Conditions expérimentales

Préparation des solutions

L'eau utilisée est obtenue par deux distillations successives : l'une dans un alambic étamé ordinaire, l'autre en présence de potasse dans un appareil à eau bidistillée type Weboba. Le *p*H de l'eau bidistillée était voisin de 6,5. Elle servira notamment à préparer les solutions par dilution de KBr, KCl, KI, NH_4Cl, purs cristallisés Prolabo ou les solutions d'acides sulfurique, perchlorique, chlorhydrique, par dilution des produits Prolabo.

Montage pour la saturation en gaz des liquides

L'eau ou les solutions sont désaérées par ébullition sous vide, puis saturées du gaz dans la cellule même d'ultrasonation, donc sans aucun transvasement. La technique a été la suivante. En premier lieu, la cellule étant en communication d'une part avec la bouteille du gaz choisi et d'autre part, avec l'atmosphère, on chasse l'air contenu dans les tubes d'amenée du gaz, puis on ferme « B » et on met la cellule en

communication avec la trompe à eau (robinet R_2) (fig. 2). Le liquide est alors désaéré pendant 10 minutes par ébullition sous vide ; on ferme « A » et on met par l'intermédiaire du robinet « B » la cellule en communication avec la bouteille de gaz et on ouvre successivement « A » et R_2 en direction de l'atmosphère. On envoie ainsi sous la pression de 2 kg/cm² un jet de gaz qui pénètre profondément dans le liquide. On ferme « A » et le gaz se dissout sous la pression de 2 kg/cm². Cette opération est répétée 10 fois pendant le refroidissement de la cellule et de son contenu (20 ml environ) par l'eau courante du réfrigérant, ce qui a lieu au bout de 10 minutes. Pendant les 10 minutes suivantes on maintient sans rentrée d'air le gaz au-dessus du liquide à la pression atmosphérique. On peut ainsi considérer que la concentration initiale en gaz dissous, au sens de la loi de Henry, est repérée par la pression atmosphérique soit environ 1 kg/cm², à la température de l'eau courante du réfrigérant ($17^0 \pm 1^0$).

Pression et nature du gaz surnageant le liquide

Dans la plupart des cas, les 20 ml du liquide saturé du gaz choisi sont traités sous la pression de 1 kg/cm² environ. En fait, après 30 minutes d'ultrasonation, il y a une légère surpression, conséquence du dégazage du liquide provoqué par la cavitation.

Dans certains cas, le liquide étant saturé du gaz choisi dans les conditions qui viennent d'être décrites, on fait le vide dans la cellule et on choisit à volonté la nature du gaz surnageant.

Si on ultrasonne le liquide sous faible pression, ou sous forte pression (2 kg/cm²), on met pendant le traitement la cellule en communication avec la trompe à eau dans le premier cas avec la bouteille de gaz dans le second cas.

L'argon nertal était fourni par l'air liquide, l'oxygène et l'hydrogène par l'oxhydrique française et le gaz carbonique par la Carbonique Moderne.

L'argon nertal à 99,99 p. 100 contenait moins de 25 p. p. m. de O_2 et moins de 80 p. p. m. de N_2. L'hydrogène à 99,99 p. 100 contenait moins de 12 p. p. m. de O_2 et moins de 10 p. p. m. de N_2.

Constance de la température

La puissance acoustique globale fournie par l'émetteur est faible comme on le verra plus loin. Par ailleurs, la cellule est en verre mince et le refroidissement par l'eau courante du réfrigérant se produit rapidement. La température des 20 ml de liquide a toujours été $17^0 \pm 1^0$ en hiver, $19^0 \pm 1^0$ en été. On peut donc considérer que dans nos conditions expérimentales, les variations du paramètre température sont peu importantes.

Méthode de dosage des produits d'oxydation présents dans le liquide ultrasonné

Les produits d'oxydation présents dans l'eau pure ou les solutions aqueuses exposées aux U. S. ont été dosés par photocolorimétrie avec un spectrophotomètre Jobin-Yvon. L'échelle des longueurs d'onde était contrôlée principalement par la raie 546,07 mμ de la lampe à vapeur de mercure.

a) DOSAGE DES PRODUITS D'OXYDATION DANS LES SOLUTIONS DE KI. — L'iode libéré par ultrasonation des solutions d'iodure de potassium est dosé par spectrophotométrie à 352 mμ, du complexe I_3^- en présence de (KI) = M. L'eau oxygénée est dosée par iodométrie (15) : après sa réduction à pH = 4 par KI à la concentration 2×10^{-1} M on procède à la spectrophotométrie de I_3^-, ce qui conduit en fait, au dosage global de l'iode, libéré pendant l'ultrasonation et par l'eau oxygénée au moment du dosage. Des expériences particulières ont montré que pour $10^{-5}\ M \leqslant C \leqslant 10^{-3}\ M$, l'eau oxygénée n'oxyde pas I^- au pH correspondant à nos conditions expérimentales (pH = 1,5). L'équivalent en iode de l'eau oxygénée devrait donc être donné par la différence des deux mesures. Cependant le dosage de l'iode formé par ultrasonation des solutions se fait en présence de (KI) = M à pH = 1,5 comme cela vient d'être dit, et de ce fait on doit s'attendre à des interactions entre KI et l'eau oxygénée présente durant le temps de l'opération, qui pourtant n'excède pas 2 minutes.

Le coefficient d'extinction moléculaire du complexe I_3^- mesuré à 352 mμ, pour des densités optiques inférieures à 1 est voisin de 26 100 $mol^{-1}.cm^2$. Si la concentration c de l'iode est exprimée en 10^{16} éq.ml^{-1},

$$c = 4{,}6\ D \text{ à } 352\ m\mu$$

pour des cuves de 1 cm d'épaisseur.

b) DOSAGE DE L'EAU OXYGÉNÉE. — Dans l'eau pure, les solutions de KI ou les solutions neutres de KCl, l'eau oxygénée a été dosée par iodométrie suivant la méthode qui vient d'être décrite.

Dans les autres cas, H_2O_2 a été titrée par photocolorimétrie du complexe jaune orangé qu'elle donne avec le sulfate de titane (16 *a*). La densité optique D entre les valeurs 0,036 et 0,7 est proportionnelle à la concentration c de l'eau oxygénée. Si la concentration c est exprimée en 10^{16} éq.ml^{-1},

$$\text{à } 406\ m\mu,\ c = 164\ D$$

pour les cuves de 1 cm d'épaisseur.

Dans certains cas, il a fallu doser l'eau oxygénée en présence de Br_3^-. Pour tenir compte à 406 mμ du composé absorbant Br_3^-, on mesure d'abord la densité optique D_1 de la solution à pH = 1,5 mais sans réactif, puis celle de la solution après introduction de sulfate de titane, soit D_2. Si on admet qu'il y a additivité des

densités optiques, celle due au complexe jaune-orangé est $D = D_2 - D_1$.

Lorsqu'on s'intéresse au rendement immédiat de l'eau oxygénée dans les systèmes chimiques exposés aux U. S., on utilise encore l'effet complexant de H_2O_2 avec le sulfate de titane (16, *b*). Pour cela, on procède à l'addition du réactif à la solution avant son traitement (une goutte de réactif pour 5 cm³ de solution).

c) DOSAGE DU CHLORE. — Le chlore libre et éventuellement le bioxyde de chlore dissous dans les solutions de KCl ont été dosés par photocolorimétrie à l'aide de l'*o*-tolidine (17) :

$$\text{A } 435 \text{ m}\mu, \qquad \varepsilon = 23\,200 \text{ mol}^{-1}.\text{cm}^2.$$

d) DOSAGE DU BROME. — Les phénomènes chimiques produits dans les solutions de KBr au cours des 30 minutes d'ultrasonation sont complexes. Les effets sonochimiques peuvent faire passer le brome du degré d'oxydation — 1 aux degrés 0 et + 1. Par ailleurs, le brome libre formé peut lui aussi prendre les degrés — 1, + 1 et + 5 à la suite de dismutations. Dans ces conditions, après avoir essayé plusieurs méthodes de dosage photocolorimétrique du brome libéré, on a cherché à doser le complexe Br_3^- en présence de KBr = M, soit à pH = 1,5, soit à pH = 7. La première mesure renseigne sur la quantité totale des ions Br^- oxydés à divers degrés, la seconde sur la formation du brome de degrés 0 et + 1, dans la solution traitée :

$$\text{A } 284 \text{ m}\mu, \qquad \varepsilon = 31\,270 \text{ mol}^{-1}.\text{cm}^2.$$

e) DOSAGE DE L'ACIDE NITREUX. — L'acide nitreux a été dosé par le réactif de Griess modifié (17). Après avoir ajouté à 1 ml de solution ultrasonnée, 1 ml d'acide sulfanilique à 0,5 p. 100, on attend 10 minutes puis on ajoute 1 ml d'une solution aqueuse d'α-naphtyléthylènediamine à 0,1 p. 100 et on complète à 10 ml avec de l'eau.

$$\text{A } 540 \text{ m}\mu, \qquad \varepsilon = 45\,000 \text{ mol}^{-1}.\text{cm}^2.$$

Mesure du *p*H

Les pH des solutions sont vérifiés à l'aide d'un pH-mètre Radiometer à électrode de référence au calomel et à électrode de verre.

Le pH-mètre était étalonné avant et après chaque mesure à l'aide de solutions tamponnées connues.

Étalonnage du générateur d'ultrasons par les méthodes thermique et radiométrique

Le projecteur ultrasonore utilisé à membrane vibrante en acier est tout à fait analogue à une surface circulaire uniformément tendue et fixée en son pourtour. En supposant sa flexibilité parfaite, les solutions correspondant aux valeurs propres de l'équation aux amplitudes permettent de trouver la répartition théorique de ses lignes nodales : ce sont des circonférences et des rayons. Après une centaine d'heures de service, la membrane en acier du projecteur a subi une déformation permanente qui fait apparaître les lignes nodales prévues. Ce n'est que lorsque ces déformations permanentes sont bien tracées que le projecteur est fidèle et que l'on peut procéder à l'étalonnage.

Avant d'étudier les phénomènes sonochimiques, il est en effet nécessaire de chercher à caractériser l'énergie transportée par le faisceau ultrasonore entre le vibrateur qui l'émet et l'eau ou les solutions qui l'absorbent. L'énergie ainsi transportée par unité de temps définit la puissance acoustique du faisceau ultrasonore ou son flux énergétique. En transformant ce flux énergétique en une autre forme d'énergie thermique ou mécanique, on peut procéder à sa gradation.

Il a donc été procédé par ces deux méthodes à la gradation du flux énergétique du rayonnement. On verra que les mesures ne concordent pas suivant qu'elles sont conduites selon une des deux méthodes énumérées. En fait, la première permet de mesurer la puissance mécanique du vibrateur, tandis que la seconde renseigne sur la puissance acoustique transportée par le rayonnement dans la cellule.

Mesure de la puissance mécanique du vibrateur

Pour mesurer l'énergie mécanique du vibrateur, on la dégrade en chaleur dans un volume d'eau jouant le rôle de récepteur thermique. Le débit de chaleur que l'on pourra exprimer en watts donne une mesure de la puissance que possédait, avant sa destruction, le faisceau absorbé. En conséquence, la puissance mécanique du vibrateur se déduira de l'échauffement pendant le temps t, du volume d'eau en contact avec le vibrateur.

Le réfrigérant contenant un peu d'eau, l'accord entre le générateur H. F. et le quartz, pour une intensité anodique i, est réalisé d'une façon aussi parfaite que possible. On vide alors le réfrigérant, on y introduit 200 ml d'eau distillée et on le ferme par un couvercle en carton traversé par un thermomètre au 1/10 de degré. Afin de tenir compte de la correction nécessaire pour compenser les pertes par rayonnement et par conduction, le processus de mesure de la variation de température ΔT est le suivant. Soit :

T_0, la température initiale du bain.

T_1, la température du bain au bout de 10 minutes (sans U. S.).

T, la température du bain au bout de 20 minutes (10 minutes avec U. S.).

T_2, la température du bain au bout de 30 minutes (10 minutes avec U. S.).

$$\Delta T = T - T_1 - \frac{10}{2}\left(\frac{T_1 - T_0}{10} + \frac{T_2 - T}{10}\right)$$

l'échauffement ΔT de 200 ml d'eau exposée pendant 10 minutes, au rayonnement ultrasonore correspondant à une intensité anodique i, donne la relation :

$$p_1^{watts} = 4{,}18 \times 200 \frac{\Delta T}{60 \times 10},$$

$$p_1^{watts} = 1{,}4\ \Delta T.$$

Les valeurs de p_1 en fonction du courant anodique i mA se trouvent résumées sur la figure 4 et dans la 2e colonne du tableau I.

partiellement réfléchissante Σ qu'il rencontre, une force pressante qui est la résultante d'une force tangentielle $\vec{T}$ et d'une force normale $\vec{N}$, agissant par unité de surface sur Σ.

$$T = D(1 - r) \sin i \cos i.$$

$$N = D(1 + r) \cos^2 i.$$

$$D = 1/2\ \rho A\omega^2.$$

D : densité d'énergie acoustique ou pression de radiation ;

r : pouvoir réflecteur énergétique de la surface immergée ;

i : angle d'incidence ;

A : amplitude du mouvement des particules.

$\omega = 2\pi N$ — N fréquence de l'ultrason.

TABLEAU I

Étalonnage thermique et radiométrique du générateur.

i mA : intensité du circuit anodique	p_1^{watts} puissance mécanique du vibrateur	F mg : force pressante	I^{watts/cm^2} intensité acoustique	P atmosphère amplitude de la pression U. S.	I × S puissance radiante émise dans 20 ml d'eau	W en 10^{18} eV $ml^{-1}.h^{-1}$
10	1,6					
15						
20	4,62	100	0,472	1,17	1,484	1 670
25	6,95	148	0,700	1,436	2,2	2 475
30	9,9	200	0,94	1,67	2,968	3 339
34	13,8	300	1,346	2,0	4,45	5 006
38	17	400	1,88	2,35	5,936	6 637,5
40	18					
50	27	582	2,75	2,84	8,63	9 709

La méthode calorimétrique renseigne sur la puissance mécanique du vibrateur dégradée en chaleur dans un volume limité de liquide. Cette méthode comporte cependant une erreur par excès. Sous l'action des courants alternatifs H. F., des modifications rapides de l'orientation des molécules se traduisent par un chauffage du quartz qui correspond à :

$$p^{watts} = V^2 \omega C \text{ tg } \delta. \qquad (18)$$

V^{volts} : tension efficace appliquée aux armatures.

ω : $2\pi N$.

δ : angle de perte.

C : capacité en farad.

Il est évident qu'une partie de cette puissance contribue à l'échauffement du liquide irradié. La précision sur la mesure de p_1 est médiocre. Elle peut être inférieure à 15 p. 100.

Mesure de la puissance radiante

La méthode radiométrique est fondée sur le fait qu'un faisceau parallèle ultrasonore exerce sur la surface

Evaluons les composantes $\vec{N}_1$ de $\vec{N}$ et $\vec{T}_1$ de $\vec{T}$ suivant la direction du faisceau ultrasonore.

$$N_1 = D\ (1 + r) \cos^2 i \cos i$$

$$T_1 = D\ (1 - r) \sin^2 i \cos i.$$

La résultante $\vec{R} = \vec{N}_1 + \vec{T}_1$ a pour nodule :

$$R = N_1 + T_1 = D\ (1 + r \cos 2i) \cos i.$$

Par ailleurs, lorsque la surface réfléchissante est un cône de révolution, les composantes $\vec{N}_2$ de $\vec{N}$ et $\vec{T}_2$ de $\vec{T}$, suivant la direction perpendiculaire à celle du faisceau ultrasonore et appliquées en deux points symétriques, étant directement opposées, la force qui s'exerce sur le cône de section droite S est finalement :

$$F = SD\ (1 + r \cos 2i).$$

Si I représente la quantité d'énergie acoustique qui traverse par unité de temps l'unité de surface orientée parallèlement au front d'onde :

$$I = D \times v$$

par suite $F = \frac{I}{v}(1 + r \cos 2i)S$.

Si l'angle du cône de révolution est $2\alpha = \frac{\pi}{2}$, l'expression précédente se simplifie et devient :

$$F = \frac{I}{v} S.$$

L'expérience a montré en effet que pour des cônes de révolution d'angle au sommet $\frac{\pi}{2}$ l'intensité de la force pressante F était indépendante du pouvoir réflecteur de la surface (19).

La figure 3 montre le dispositif utilisé pour une expérimentation dans l'éprouvette qui servira à réaliser la cellule. Le cône récepteur est un cône de révolution en acier dont la surface est une surface miroir. L'angle au sommet est $\frac{\pi}{2}$ radian et sa section droite :

$$S = \pi . \frac{2^2}{4} = \pi \text{ cm}^2.$$

Ce cône suspendu par un fil de nylon au plateau d'une balance sensible au 1/5 mg est immergé dans les 20 ml d'eau, contenus dans l'éprouvette, et son sommet est à 4 cm environ du vibrateur lorsqu'il est placé dans le champ ultrasonore. Il est alors soumis à une force qui a pour expression en négligeant la focalisation du faisceau :

$$F = \frac{I}{v} \times S.$$

La colonne 3 du tableau I donne une correspondance entre le courant anodique i et l'intensité de la force $\vec{F}$.

Les difficultés que l'on rencontre dans la méthode de la balance proviennent principalement des bulles de cavitation, des courants de convection dans le liquide vibrant et de la tension superficielle qui modifie l'équilibre. On opère donc dans une eau dégazée ce qui empêche la formation des bulles de cavitation. En ajoutant une goutte de Teepol à l'eau on abaisse notablement sa tension superficielle. Enfin, la paroi de l'éprouvette laisse passer les ultrasons mais empêche la formation d'un écoulement hydrodynamique. Cependant au-delà d'une force pressante de 400 mg la position du cône n'est pas très stable. La précision des mesures citées est de 8 p. 100.

La mesure de F fait connaître en premier lieu l'intensité acoustique I correspondant à l'intensité i du circuit oscillant à la résonance. On a la relation :

$$I \text{ watts/cm}^2 = \frac{1\,484 \times 10^2 \times F \times 10^{-7}}{\pi} \quad (F \text{ en dynes})$$

$$I \text{ watts/cm}^2 = \frac{1{,}484 \times 10^{-2} F}{\pi}$$

d'où les colonnes 3 et 4 du tableau I.

I est une fonction quadratique de i (fig. 5).

On peut déduire de I la valeur moyenne de l'amplitude de la pression ultrasonore ΔP :

$$\Delta P = \sqrt{2 . I . \rho . v}$$

ρ poids spécifique du liquide :

$$\Delta P = \sqrt{2 \times 1 \times 1 \times 1\,484 \times 10^2 \times 10^7}$$
$$= 10^6 \times 1{,}73 \sqrt{I} \text{ baryes}$$
$$= 1{,}73 \sqrt{I} \text{ atmosphères.}$$

Les différentes valeurs de ΔP en fonction de i se trouvent énumérées dans la colonne 5 du tableau I. ΔP est une fonction linéaire de $\sqrt{I}$ (fig. 7).

L'intérêt de la mesure de l'intensité acoustique réside surtout dans le fait qu'elle permet de doser l'énergie absorbée par le volume de liquide traité. En effet, la puissance radiante reçue par le cône est :

$$I \times S = I \times \pi.$$

Puisque le diamètre de la fenêtre de la cellule est sensiblement 2 cm, c'est aussi la puissance acoustique transportée par le faisceau ultrasonore supposé homogène, dans les 20 ml de liquide traité. On en déduit les valeurs portées dans la colonne 6 du tableau I.

La mesure de I permet donc de doser l'énergie absorbée par le volume de liquide irradié.

$$W = I \times S \times t.$$

Il est commode pour la suite d'exprimer cette énergie en $eV . ml^{-1} . h^{-1}$:

$$W = \frac{I \times S \times 3\,600}{1{,}6 \times 10^{-19} \times 20}, \qquad I \text{ en } w/cm^2, \; S \text{ en } cm^2.$$

Les valeurs de W correspondant à plusieurs valeurs de l'intensité anodique sont indiquées dans la colonne 7, tableau I. Elles permettront de lier par une grandeur énergétique les effets sonochimiques à l'agent physique qui les provoque, et le rendement sonochimique pourra s'exprimer par l'unité G universellement adoptée en chimie des radiations.

$$G = \frac{\text{nombre de molécules ou d'équivalents transformés}}{100 \text{ eV d'énergie absorbée}}.$$

On trouvera dans les 7e et 8e colonnes du tableau III, quelques valeurs de G relatives à la formation d'eau oxygénée dans l'eau pure.

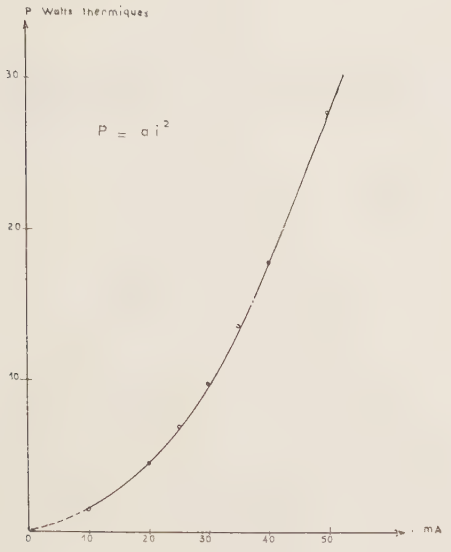

FIG. 4.

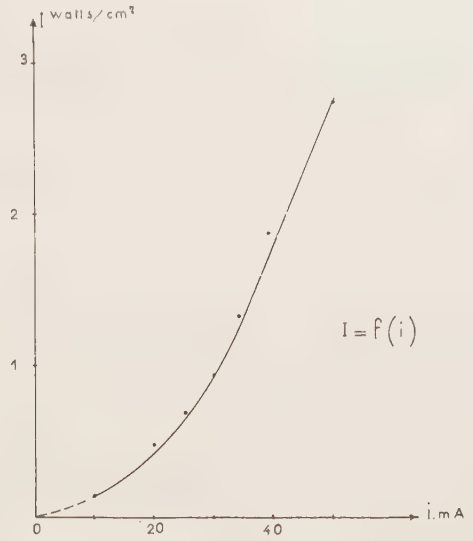

FIG. 5.

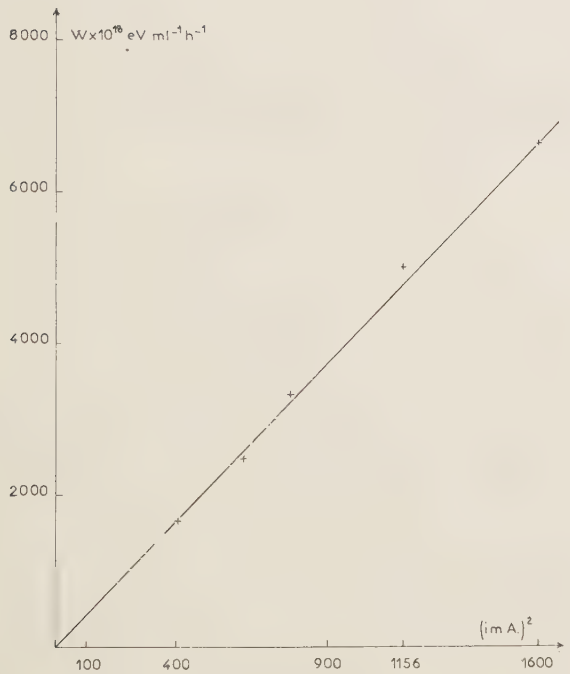

FIG. 6.

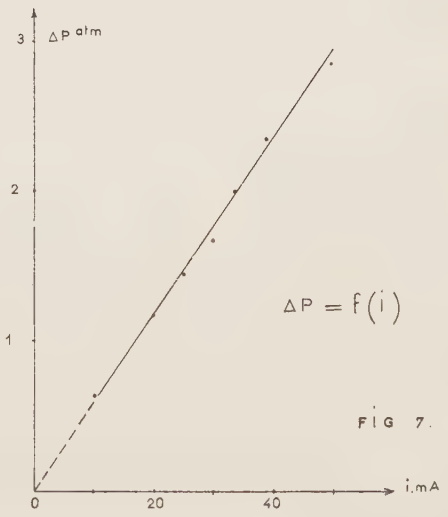

FIG. 7.

FIG. 4. — *Puissance mécanique émise par le vibrateur en fonction du courant anodique* i.

FIG. 5. — *Intensité acoustique en watts/cm², disponible dans la cellule en fonction de* i.

FIG. 6. — *Puissance radiante en* 10^{18} *eV.ml*$^{-1}$*.h*$^{-1}$, *disponible dans la cellule en fonction de* i,

FIG. 7. — *Amplitude de la pression U. S. en fonction de* i,

CHAPITRE II

FORMATION D'EAU OXYGÉNÉE DANS L'EAU SOUMISE AUX ULTRA-SONS

A. — Résultats expérimentaux

Unités

Les rendements absolus seront exprimés en 10^{16} éq.ml^{-1} ou plus rarement en μM.l^{-1}. On passe d'une unité à l'autre en se rappelant qu'une concentration de 60.10^{16} mol.ml^{-1} correspond à une solution de 10^3 μM.l^{-1}.

Par analogie avec l'habitude prise en chimie des radiations, les rendements sonochimiques seront exprimés dans certains cas à l'aide de l'unité G : nombre d'équivalents disparus ou formés par 100 eV d'énergie acoustique absorbée dans la cellule d'ultrasonation.

Plus fréquemment sera utilisé le rendement relatif U préconisé par Haissinski et Mangeot (20). Soit X le nombre d'équivalents disparus ou transformés dans l'eau ou la solution aqueuse exposé aux U. S. dans certaines conditions de puissance acoustique absorbée, de volume, de température, etc. Soit a, le nombre d'équivalents d'eau oxygénée formés dans l'eau pure *sous oxygène*, toutes choses égales d'ailleurs.

Par définition :

$$U(X) = \frac{X}{a}.$$

Lorsque l'on veut préciser la nature du gaz de cavitation, on écrira par exemple :

$$U(X)_{O_2} \qquad U(X)_A.$$

$U(H_2O_2)_A = 0{,}75$ signifie donc que le taux de formation de H_2O_2 sous argon dans certaines conditions de puissance acoustique absorbée, de température, de volume, etc., est de 75 p. 100 si on le rapporte au taux de formation de l'eau oxygénée sous oxygène, toutes choses égales d'ailleurs. De même $U(Br^0)_{O_2} = 3$ veut dire que pour un équivalent de H_2O_2 formée sous oxygène dans l'eau pure, on observe dans les mêmes conditions et sous oxygène, l'oxydation de trois ions Br^-. Suivant le cas, il sera question de rendement initial U_i ou du rendement moyen $\overline{U}$.

On peut exprimer U(X) en fonction de G(X) de la façon suivante :

$$U(X) = \frac{X}{a} = \frac{\dfrac{X \times 100\ eV}{w}}{\dfrac{a \times 100\ eV}{w}} = \frac{G(X)}{G(a)}$$

et :

$$U(X)_{O_2} = \frac{G(X)_{O_2}}{G(a)_{O_2}} \qquad U(X)_A = \frac{G(X)_A}{G(a)_{O_2}}$$

dans notre cas :

$$U(X) = \frac{G(X)}{G(a)_{O_2}} = \frac{G(X)}{434 \times 10^{-5}}.$$

Effet de la dose d'énergie absorbée

La quantité d'eau oxygénée formée dans l'eau à pH voisin de 6,5, en fonction de l'énergie absorbée par les 20 ml d'eau traitée, a été mesurée. Les colonnes 2 et 3 du tableau II et les courbes de la figure 8 fournissent les résultats expérimentaux concernant les rendements en H_2O_2 soit sous oxygène, soit sous argon, pour des doses allant jusqu'à $6\,637{,}5 \times 10^{18}$ eV.ml^{-1}, pour l'intensité d'énergie absorbée correspondant à nos conditions de travail soit $6\,637{,}5 \times 10^{18}$ eV.ml^{-1}.h^{-1}. Dans les conditions expérimentales indiquées le taux de formation de l'eau oxygénée ne dépend pas du temps d'ultrasonation. Ce résultat est conforme aux observations des différents expérimentateurs.

Pour : $U(H_2O_2)_{O_2} = 1$, $\overline{U}(H_2O_2)_A = 0{,}75$.

TABLEAU II

Influence de la dose d'énergie absorbée pour une intensité d'énergie de 6 637,5 × 10^{18} eV.ml^{-1}.h^{-1}.

Énergie absorbée en 10^{18} eV.ml^{-1}	$H_2O_2 \times 10^{16}$ éq.ml^{-1} sous O_2	$H_2O_2 \times 10^{16}$ éq.ml^{-1} sous A	$H_2O_2 \times 10^{16}$ éq.ml^{-1} sous air	$HNO_2 \times 10^{16}$ éq.ml^{-1} sous air
1 106,2	5,2	4	4,4	3,2
2 212,4	10,4	7	7,6	6,5
3 318,7	14,4	11,5	12,5	9,9
4 424,8	20	15		
6 637,5	27	21	22,3	19
$\overline{U}$				

Énergie absorbée en 10^{18} eV.ml^{-1}	$U(H_2O_2)_{O_2}$	$U(H_2O_2)_A$	$U(H_2O_2)_{air}$	$U(HNO_2)_{air}$
1 106,2	1	0,77	0,84	0,60
2 212,4	1	0,67	0,73	0,62
3 318,7	1	0,79	0,86	0,68
4 424,8	1	0,75		
6 637,5	1	0,77	0,82	0,70
$\overline{U}$		0,75	0,81	0,65

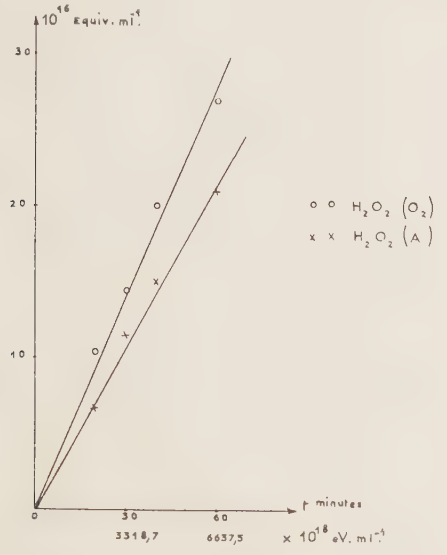

FIG. 8.

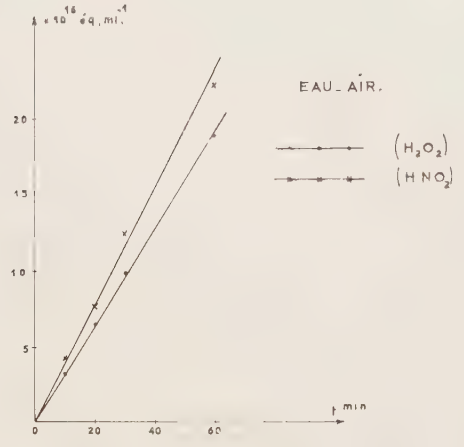

FIG. 9.

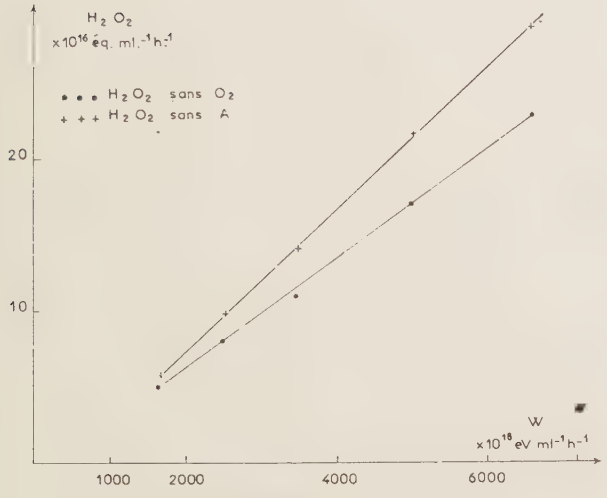

FIG. 10.

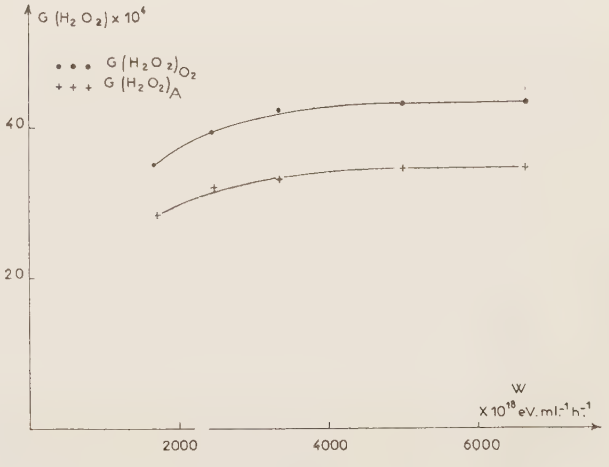

FIG. 11.

Étude de rendement de formation de H_2O_2 en fonction de la dose d'irradiation.

FIG. 8. — *Dans l'eau pure saturée d'oxygène ou d'argon.*

FIG. 9. — *Dans l'eau pure saturée d'air.*

FIG. 10 / FIG. 11 } *En fonction de l'intensité d'énergie absorbée.*

Les courbes de la figure 9 représentent les résultats d'expériences analogues mais en présence d'air : il y a formation d'eau oxygénée et d'acide nitreux. Le rendement de la formation d'eau oxygénée est indépendante du temps, résultat signalé par Loiseleur dès 1944 (21). On peut encore considérer qu'il en est de même de l'acide nitreux :

$$\bar{U}(H_2O_2)_{air} = 0{,}81, \qquad \bar{U}(HNO_2)_{air} = 0{,}65.$$

L'eau ultrasonnée sous azote est à peine sensible aux réactifs même pour une dose absorbée de $6\,637{,}5 \times 10^{18}$ eV . ml^{-1}.

Effet de l'intensité d'énergie absorbée

Les courbes de la figure 10 et le tableau III donnent la correspondance entre l'intensité d'énergie absorbée par les 20 ml d'eau et le taux de formation de l'eau

oxygénée soit sous oxygène, soit sous argon. Pour une intensité d'énergie inférieure à $3\,000 \times 10^{18}$ eV.ml^{-1}.h^{-1}, les 20 ml d'eau ultrasonnée sont le siège d'ondes stationnaires. Si l'intensité dépasse $5\,000 \times 10^{18}$ eV.ml^{-1}.h^{-1} les ondes ultrasonores sont du type progressif. On remarque cependant que le taux de formation de H_2O_2 soit sous oxygène, soit sous argon varie linéairement avec l'énergie absorbée et suit une progression sensiblement parallèle et qu'il n'y a pas d'influence de l'intensité pour une même énergie absorbée. Mais on peut observer que le rendement en unité G figure 11 est plus élevé dans le cas d'ondes progressives que dans celui où les ondes stationnaires sont dominantes. Dans nos conditions habituelles de travail (température $18^0 \pm 1^0$, intensité d'énergie $66\,37{,}5 \times 10^{18}$ eV.ml^{-1}.h^{-1}),

$$G(H_2O_2)_{O_2} = 434 \times 10^{-5}, \qquad G(H_2O_2)_A = 346 \times 10^{-5},$$

résultats comparables à ceux de Weissler (22) qui trouve $G(H_2O_2)_{O_2} = 450 \times 10^{-5}$ dans l'eau pure à 24°.

TABLEAU III

Effet de l'intensité d'énergie absorbée pendant 60 minutes de travail ultrasonore.

Intensité d'énergie absorbée en 10^{18} eV.ml^{-1}.h^{-1}	$H_2O_2 \times 10^{16}$ éq.ml^{-1} sous oxygène	$H_2O_2 \times 10^{16}$ éq.ml^{-1} sous argon
1 670	5,8	5
2 475	9,8	8
3 339	14	11
5 006	21,6	17
6 637,5	28,8	23
9 709	44	34

Intensité d'énergie absorbée en 10^{18} eV.ml^{-1}.h^{-1}	$U(H_2O_2)_{O_2}$	$U(H_2O_2)_A$	$G(H_2O_2)_{O_2} \times 10^5$	$G(H_2O_2)_A \times 10^5$
1 670	1	0,86	347	290
2 475	1	0,81	395	323
3 339	1	0,78	419	329
5 006	1	0,78	432	339
6 637,5	1	0,79	434	346
9 709	1	0,77	453	350

Le taux de formation $\overline{U}(H_2O_2)_A$ rapporté au taux de formation sous oxygène est de 83 p. 100 en ondes stationnaires et de 78 p. 100 en ondes progressives.

Influence de la concentration du soluté

Les résultats qui seront donnés plus loin sont relatifs à des traitements de solution de concentration 10^{-3} M $\leqslant$ C $\leqslant$ 3 M. J'ai donc recherché les rendements sonochimiques de l'eau oxygénée dans une solution saturée d'un corps inerte tel que Na_2SO_4. Les courbes de la figure 12 et le tableau IV représentent les résultats. Chaque courbe exprime le rendement en eau oxygénée en fonction du temps pour une intensité d'énergie de $6\,637 \times 10^{18}$ eV.ml^{-1}.h^{-1} à la température de $18^0 \pm 1^0$. Le rendement en H_2O_2 sous oxygène plus important que dans l'eau pure ne dépend pas du temps de traitement de la solution, mais sous argon, la linéarité n'est plus observé :

$$U_i(H_2O_2)_{O_2, Na_2SO_4} = 1{,}73, \qquad U_i(H_2O_2)_{A, Na_2SO_4} = 0{,}75.$$

TABLEAU IV

Influence de la concentration du soluté.

Temps en min	$H_2O_2 \times 10^{16}$ éq.ml^{-1} sous oxygène	$H_2O_2 \times 10^{16}$ éq.ml^{-1} sous argon	$U(H_2O_2)_{O_2\text{-}Na_2SO_4}$	$U(H_2O_2)_{A\text{-}Na_2SO_4}$
10	9	4	1,73	0,75
20	13	7,6		
30	23,3	9	1,61	0,62
40	29,5	11,5		
60	41,8	13,1	1,54	0,48

Après 30 minutes de traitement ultrasonore :

$$\overline{U}(H_2O_2)_{O_2, Na_2SO_4} = 1{,}60, \qquad \overline{U}(H_2O_2)_{A, Na_2SO_4} = 0{,}62.$$

Après 60 minutes de traitement :

$$\overline{U}(H_2O_2)_{O_2, Na_2SO_4} = 1{,}54, \qquad \overline{U}(H_2O_2)_{A, Na_2SO_4} = 0{,}48.$$

Influence du *p*H de l'eau

La figure 14 et le tableau V représentent des expériences de sonolyse de l'eau dont le *p*H est obtenu par addition d'acide sulfurique. L'intensité d'énergie est $6\,200 \times 10^{18}$ eV.ml^{-1}.h^{-1} et la durée d'expérience de 30 minutes : le rendement de formation de l'eau oxygénée est plus élevé dans l'eau à *p*H = 6,5 que dans l'acide sulfurique normal, aussi bien sous oxygène que sous argon : ces deux résultats sont comparables à ceux qui ont été indiqués (20) (23). Mais il y a plus : $G(H_2O_2)$ ne baisse en aucun cas lorsque le *p*H dépasse 2 mais augmente légèrement pour l'eau pure (25) et (26, *e*). Ce résultat est en contradiction complète avec l'effet du *p*H sur l'eau irradiée en présence d'oxygène aux rayons X et γ.

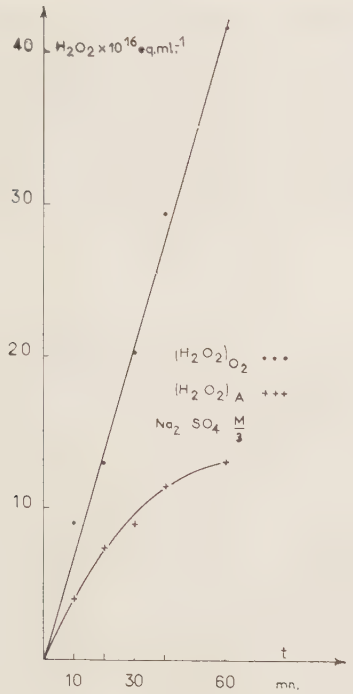

FIG. 12.

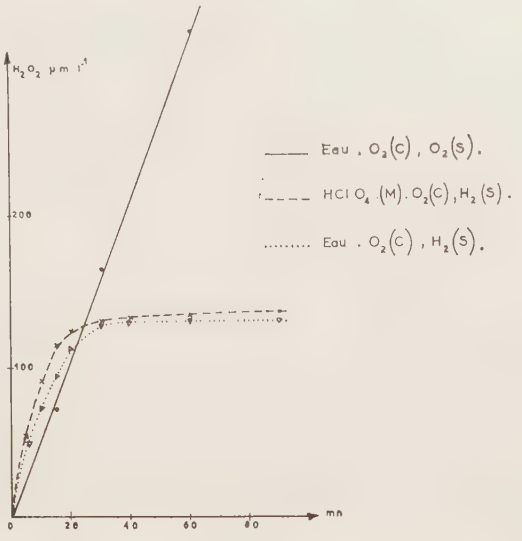

FIG. 13.

Étude de rendement de formation de H_2O_2.

FIG. 12. — *Dans l'eau ayant dissous un corps supposé inerte aux U. S.*

FIG. 13. — *Dans l'eau saturée de O_2 mais cavitant sous H_2 à la pression statique de 2 kg/cm².*

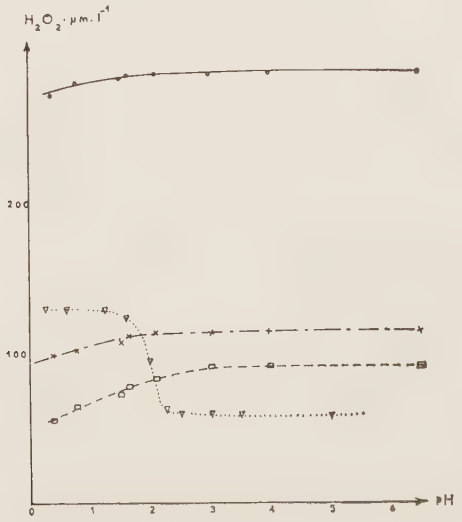

FIG. 14.

FIG. 14. — *Formation de H_2O_2 dans les solutions de SO_4H_2.*

Avec U. S. { —— A (C), O_2(S) : Pression statique 2 kg/cm²
– · – O_2(C), O_2(S) : Pression statique 1 kg/cm²
- - - - A (C), A(S) : Pression statique 1 kg/cm²

avec rayons X...

TABLEAU V

Influence du pH de l'eau.

*p*H	Intensité d'énergie en 10^{18} eV.ml^{-1}.h^{-1}	$H_2O_2 \times 10^{16}$ éq.ml^{-1}.h^{-1} sous oxygène	$H_2O_2 \times 10^{16}$ éq.ml^{-1}.h^{-1} sous argon	*p*H	Intensité d'énergie en 10^{18} eV .ml^{-1}.h^{-1}	$G(H_2O_2)_{O_2} \times 10^5$	$G(H_2O_2)_A \times 10^5$	$U(H_2O_2)_{O_2}$	$U(H_2O_2)_A$
0,3	6 200	23,52	13.44	0,3	6 200	379	217		
0,75	6 200	24,48	15,36	0,75	6 200	396	248		
1,5	6 200	24,92	18,24	1,5	6 200	418	317	0,93	0,67
2,1	6 200	26,88	19,68	2,1	6 200	433	346	1	0,73
3	6 200	26,88	21,6	3	6 200	433	348	1	0,80
4	6 200	26,88	21,6	4	6 200	433	348	1	0,80
6,5	6 200	26,88	21,6	6,5	6 200	433	348	1	0,80

Influence de la pression statique au-dessus du liquide vibrant

L'influence de la pression statique sur l'eau ou les solutions cavitant n'a pas été étudiée systématiquement. En vue d'expériences qui seront indiquées plus loin j'ai seulement recherché le taux de formation de l'eau oxygénée dans l'eau pure saturée soit d'argon, soit d'oxygène et cavitant sous une pression statique de 2 kg/cm². Ce choix de la valeur de la pression a été déterminé par les observations de Polotsky (27) suivant lesquelles le rendement de formation de H_2O_2 dans l'eau pure ultrasonnée sous une pression statique d'air de 2 kg/cm² est maximum. Avec l'appareillage utilisé (26, *f*), on trouve que dans l'eau pure saturée soit d'oxygène, soit d'argon, les taux de formation de H_2O_2 sont dans les rapports respectifs $\frac{17,2}{14,4}$ et $\frac{13,3}{11,5}$ lorsque la pression statique du gaz est dans le rapport $\frac{2 \text{ kg/cm}^2}{1 \text{ kg/cm}^2}$.

Lorsque la cellule contenant de l'eau saturée de l'un ou de l'autre gaz est mise en communication avec la trompe à eau pendant l'ultrasonation on assiste à un dégazage rapide du liquide qui présente l'aspect d'une eau minérale gazeuse. Pendant les 30 minutes de ce traitement, il y a encore formation d'eau oxygénée mais je n'ai pu obtenir des résultats reproductibles.

Influence du gaz surnageant l'eau exposée aux U. S.

L'influence du gaz surnageant le liquide vibrant, a été cherchée suivant la technique qui a été indiquée au chapitre Ier : l'eau ou les solutions sont désaérées par ébullition sous vide et ensuite saturées du gaz choisi comme gaz de cavitation. Puis on fait le vide dans la cellule et on choisit à volonté la nature du gaz surnageant. Le gaz saturant le liquide intervient en premier lieu comme gaz de cavitation, il sera indiqué O_2(C), A(C), etc. Le gaz surnageant intervient en premier lieu comme soluté dans les réactions qui suivent l'acte primaire conséquence de la rupture brutale du liquide. Lorsqu'il joue ce rôle, il est indiqué par O_2(S), A(S), etc. Les résultats expérimentaux concernant la sonolyse de plusieurs systèmes chimiques sont résumés dans le tableau VI. Ils fournissent les rendements relatifs $\overline{U}$ en eau oxygénée. On remarque tout de suite l'efficacité de l'argon saturant les solutions cavitant sous oxygène. Ce résultat rend compréhensibles les observations que j'ai faites jusqu'en 1960 : les conditions expérimentales dans lesquelles j'avais travaillé jusqu'alors comportaient le transvasement, dans l'éprouvette d'ultrasonation, du liquide qui venait d'être désaéré puis saturé du gaz (26, *d*) et bien entendu le gaz surnageant le liquide vibrant, contenait toujours une faible quantité d'air. Les sonolyses, que j'effectuais respectivement en présence d'argon et d'oxygène dans ces conditions, faisaient alors apparaître le premier gaz comme plus efficace que le second. Lorsque je remplaçais l'éprouvette de traitement utilisée jusqu'alors par une cellule permettant de désaérer, puis regazer le liquide dans la cellule même donc sans avoir recours à un transvasement, $U(H_2O_2)_A$ passait de la valeur 1,5 à la valeur 0,75.

TABLEAU VI

Influence du gaz surnageant le liquide vibrant.

Système chimique sous la pression statique 1 kg/cm²	$U(H_2O_2)$	Système chimique sous la pression statique 2 kg/cm²	$U(H_2O_2)$
H_2O, O_2(C), O_2(S)	1	H_2O, O_2(C), O_2(S)	1,19
H_2O, A(C), O_2(S)	1,81	H_2O, A(C), A(S)	0,95
H_2O, A(C), H_2(S)	0	H_2O, A(C), O_2(S)	2,38
H_2O, O_2(C), CO_2(S)	0	H_2O, O_2(C), H_2(S)	1,11
Na_2SO_4, M/3, A(C), O_2(S)	5,9		
H_2SO_4, N, O_2(C), O_2(S)	0,83	H_2SO_4, N, O_2(C), H_2(S)	1,08
H_2SO_4, N, A(C), A(S)	0,48		
H_2SO_4, N/10, A(C), O_2(S)	1,59	H_2SO_4, N/10, A(C), O_2(S)	2,25

Les résultats consignés dans le tableau VI sont complétés par les courbes de la figure 13. Dans le système H_2O, O_2(C), H_2(S), le rendement en eau oxygénée tend au bout de 30 minutes vers un état stationnaire. Ce résultat est comparable à celui de Lindström (23). Mais il y a plus : dans le système $HClO_4$M, O_2(C), H_2(S) le rendement de formation d'eau oxygénée se limite encore à un état stationnaire 16×10^{16} éq.ml^{-1}, peu différent du précédent d'ailleurs. En outre, si on utilise l'effet complexant de l'eau oxygénée avec le sulfate de titane dans l'étude de son rendement immédiat (16, *b*) la formation d'eau oxygénée se limite encore à un état stationnaire comparable aux précédents.

Influence de rayonnement ultraviolet au sein de l'eau cavitant

La formation d'eau oxygénée par les U. S. dans l'eau pure est étudiée en fonction du gaz dissous et en fonction d'un effet photochimique imposé. Les résultats indiqués ci-dessous sont ceux qui ont été obtenus en 1958 (26, *c*) et le système hétérogène liquide-gaz contenait accidentellement des traces d'air. Ces expériences bien que qualitatives permettent cependant d'apprécier l'importance de l'atome H dans les réactions qui suivent l'acte primaire conséquence de la rupture brutale de l'eau par l'onde ultrasonore.

Sous l'effet des rayonnements combinés U. S. + U. V., on a :

$$\overline{U}(H_2O_2)_{O_2} = 1,6, \qquad \overline{U}(H_2O_2)_A = 0,34.$$

Influence d'un champ électrique

P. Renaud (5, *c*) a trouvé que sous l'effet simultané de deux champs ultrasonore et électrique, la viscosité des solutions pyridiques de plexiglas subit une baisse de viscosité très rapide de 50 p. 100 en 10 minutes, alors que soumise au seul champ ultrasonore ou au seul champ électrique, pendant deux heures, elle reste inaltérée. Ces résultats m'ont incité à essayer des expériences analogues sur l'eau saturée d'air. L'action combinée des champs U. S. et E. ne semble pas apporter dans les conditions où j'ai opéré une augmentation du rendement soit de l'eau oxygénée, soit de l'acide nitreux formés sous le seul effet des ultrasons.

B. — Discussions

L'étude expérimentale de la rupture brutale de l'eau par une onde ultrasonore, de la croissance et de la disparition de la bulle de cavitation dans l'eau aérée, a été faite par Blake (29) et plus récemment par Willard (30). L'analyse du développement d'une cavité en fonction du temps et de l'espace traversé par l'onde ultrasonore met en évidence la phase « catastrophique » pendant laquelle se produisent de multiples explosions de cavitation donnant naissance à des myriades de microcavités dans le liquide avoisinant. Cet effet mécanique de l'onde ultrasonore est la cause de l'acte primaire qui déclenche les effets sonochimiques observés dans l'eau pure ou les solutions aqueuses. On sait que trois hypothèses sont principalement envisagées en ce qui concerne la nature de cet acte primaire :

— hypothèse de la rupture mécanique de la molécule d'eau en relation avec la rupture ou les oscillations de la bulle (31) ;

— hypothèse d'une élévation locale de température (32) ;

— hypothèse d'une décharge électrique dans la cavité (33).

Hypothèse de Weyl et Marboe

Weyl et Marboe considèrent une rupture mécanique de la molécule d'eau en relation avec la rupture ou les oscillations de la bulle. Suivant le processus envisagé par eux la surface naissante de la fissure provoquée dans l'eau par l'onde ultrasonore contient des ions H^+ et O^{--}. Certaines molécules du gaz oxygène dissous sont alors polarisées par l'ion H^+ et le dipôle induit $O^- — O^+$ donne lieu à un transfert d'électron. La théorie de Weyl et Marboe a l'intérêt notamment de conduire à la thèse des radicaux libres. On peut en effet envisager le mécanisme suivant :

$$H^+ + (\overset{-}{O} — \overset{+}{O}) + O^{--} \rightarrow H^+ + O^- + O_2^-$$
$$O^- + H^+ \rightarrow OH$$
$$O_2^- + OH \rightarrow OH^- + O_2$$
$$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2.$$

Suivant ces processus, une concentration croissante en H^+ ferait tendre vers une limite la probabilité du modèle $H^+ + \overset{-}{O} — \overset{+}{O}$ promoteur des radicaux OH et HO_2.

L'absence d'effet de *p*H observé dans les solutions aqueuses est en accord avec l'hypothèse de ces auteurs. Toutefois, l'hypothèse de la rupture mécanique de la molécule d'eau ne fait pas intervenir le rôle primordial du gaz dissous.

Hypothèse de Griffing

L'action de la cavitation est accompagnée d'un accroissement local de pression et de température. Pour certains, l'élévation locale de température est l'élément essentiel de la cavitation, susceptible de produire des réactions chimiques. Selon Griffing notamment (32) les réactions qui ont lieu dans la phase gazeuse sont essentiellement thermiques, en raison de la chaleur produite par la compression adiabatique. Si on doit attribuer les réactions sonochimiques à l'effet local de température, il est surprenant que certains chercheurs (34) aient trouvé que la libération d'iode d'une solution aqueuse d'iodure de potassium et de tétrachlorure de carbone diminue légèrement avec des températures variant de 20° à 60°. Il est encore plus surprenant que d'autres chercheurs (35) (5, *a*) aient trouvé que les ultrasons n'accélèrent ni la mutarotation du glucose, ni l'hydrolyse du saccharose en milieu acide.

Hypothèse de Frenkel

On sait que l'agitation moléculaire dans un fluide se traduit par des fluctuations dans la répartition des molécules. Smoluchowski (36) a été amené à considérer le volume v d'un fluide qui contient par hasard n molécules, alors qu'il en contiendrait n_0 si la concentration était rigoureusement uniforme. Il a montré que dans un gaz, ou une solution étendue la valeur moyenne du rapport $\frac{n - n_0}{n_0}$, qui définit la fluctuation doit être égale à $\sqrt{\frac{2}{n_0 \pi}}$:

$$n - n_0 = \sqrt{\frac{2n_0}{\pi}}.$$

C'est Frenkel (33) qui en 1939, a pensé que lors de la rupture brutale de l'eau par une onde ultrasonore, les ions sont inégalement répartis sur les parois de la fissure en sorte que la cavité naissante porte sur chaque face des charges de signe opposé et dont la grandeur serait dans le cas le plus favorable :

$$\pm e\sqrt{\pi n_0 r^2 \delta}$$

δ étant l'épaisseur de la fissure lenticulaire,

r son rayon, qui sera aussi le rayon de la bulle de cavitation. Grâce à certaines hypothèses simplificatrices, par exemple en négligeant l'hydratation des ions, en assimilant les parois de la fissure aux armatures d'un condensateur, les calculs donnent alors comme valeur du champ :

$$E = \frac{4e}{r}\sqrt{2\delta n_0}.$$

La valeur numérique du champ de la cavité indiquée par lui est :

$$E = 600 \text{ V/cm pour les valeurs}$$
$$r = 10^{-4} \text{ cm} \qquad \delta = 5 \times 10^{-8} \text{ cm} \qquad n_0 = 10^{18}.$$

L'auteur du mémoire précise par ailleurs les conditions pour qu'une décharge éclate à l'intérieur de la cavité :

a) le rayon de la bulle doit être assez grand comparé au libre parcours moyen des électrons de telle sorte que l'ionisation par collision puisse avoir lieu ;

b) le rayon r doit être suffisamment petit pour que le potentiel excède la valeur critique correspondant au potentiel d'éclatement du mélange gazeux remplissant la bulle.

Les processus électriques envisagés par Frenkel ne peuvent donc s'appliquer au cas des bulles de gaz quittant l'état dissous lorsque, pour des causes variées (ultrasonore ou autres) la pression locale est inférieure à la valeur de la pression qui correspond à sa concentration (au sens de la loi de Henry). Dans ce cas en effet, le modèle de la bulle de gaz serait plutôt celui de la bulle de gaz d'Alty. Une telle bulle a un champ électrique infime dû à ses dipôles. Frenkel considère donc qu'une décharge électrique ne peut se produire qu'à la suite d'une rupture brutale du liquide.

Hypothèse de Kling

Bien avant les observations de Willard, Kling avait émis l'hypothèse (37), sans rejeter pourtant celle de Frenkel, que les phénomènes électriques sont apparentés ici aux phénomènes ballo-électriques. Suivant les phénomènes de la ballo-électricité, l'électrisation est due à la formation de gouttes ou à la pulvérisation du liquide. En particulier Lenard (38) et Thompson (39) ont montré que la nature des gaz dans lesquels se fait la pulvérisation est importante. C'est ainsi que dans le cas de l'hydrogène, l'électrisation est fortement diminuée ou même nulle. De même, lorsque l'eau est pulvérisée dans sa propre vapeur, sans trace d'air, il n'y a pas formation de charges électriques. Il suffit d'y introduire un peu d'air pour que l'électrisation se manifeste. Kling rapproche donc ces observations de celles qui sont faites dans l'hydrodynamique des ultrasons : à l'intérieur de la bulle se trouvent, après la « phase catastrophique », des petites gouttelettes porteuses de charges électriques de signe contraire à celles de la paroi. Selon Kling, il se produit alors dans l'atmosphère gazeuse de la bulle des décharges électriques qui peuvent être aperçues dans l'obscurité et qui seraient la cause principale de l'action chimique des ultrasons. Mais la sonoluminescence de Frentzel et Schultes (13), et l'action sonochimique disparaissent lorsque le liquide est dégazé ou saturé d'hydrogène. Quoi qu'il en soit, l'hypothèse de Frenkel-Kling conduit à admettre que les radicaux résultent de la décomposition ou de la neutralisation notamment des ions H_2O^+ produits par impact électronique au moment de la microdécharge à travers le mélange vapeur-gaz de la cavité.

En résumé, la nature du processus primaire : rupture mécanique de la molécule d'eau, thermolyse dans la bulle de cavitation ou décharge électrique à travers le contenu de la fissure lenticulaire produite par l'onde ultrasonore, est toujours sujet à controverse. Dans l'état actuel de nos connaissances des arguments décisifs en faveur d'un mode d'action à l'exclusion des deux autres n'ont pas encore été publiés à ce jour. On sait seulement que l'acte primaire conduit à la formation de radicaux libres H et OH ou à des promoteurs de l'eau oxygénée.

Bilan de la rupture de l'eau par l'onde ultrasonore d'une certaine intensité

Aujourd'hui, on attribue les transformations subies par le corps dissous dans l'eau soumis aux ultrasons à la formation de radicaux libres : Prud'Homme et Grabar (7) ont montré que l'eau désoxygénée, saturée d'argon, est décomposée sous l'influence des ultrasons et donne de l'eau oxygénée et de l'hydrogène moléculaire ; Schick (40) a observé dans les mêmes conditions la formation d'oxygène moléculaire et A. Henglein et R. Schultz (41) ont pu entraîner la polymérisation de l'acrylamide dans une solution étendue d'eau. Le mécanisme radicalaire suggéré par Prud'Homme et Grabar (7) a conduit à considérer que le bilan de la rupture brutale de l'eau par une onde ultrasonore d'une certaine intensité se traduit par :

$$H_2O \xrightarrow{U.S.} H,\ OH,\ H_2O_2,\ H_2 \qquad (A)$$

ou suivant le symbole préconisé par Rivairand et Haïssinski (42) :

$$H_2O, \qquad H,\ OH,\ H_2O_2,\ H_2 \qquad (A)$$

la signification que l'on attache à la réaction (A) est

la suivante : à côté de la formation primaire des atomes d'hydrogène H et des radicaux libres OH il se forme très rapidement à la suite de combinaison :

$$OH + OH \rightarrow H_2O_2. \qquad (1)$$

$$H + H \rightarrow H_2. \qquad (2)$$

(Ces mécanismes n'excluant absolument pas un autre processus de formation), les 2 produits moléculaires H_2O_2 et H_2, avant que les radicaux puissent agir sur le soluté. On admet donc la nécessité de distinguer en sonochimie, comme l'a suggéré O. A. Allen (43) en radiochimie, entre les rendements des produits radicalaires OH et H qui donnent naissance dans l'ensemble de la solution aqueuse diluée aux diverses réactions radicalaires du soluté, et les rendements des produits moléculaires H_2O_2 et H_2. Sans doute on ne connaît pas l'identité exacte des parents des radicaux et leur origine précise par suite de notre ignorance notamment des processus physiques primaires consécutifs à la fissuration de l'eau par l'onde ultrasonore d'une certaine intensité. On peut seulement considérer la bulle de cavitation ou son interface comme analogue au « volume associé aux trajectoires » figurant dans le modèle imaginé par Allen pour les rayons alpha, où se forment les produits soit radicalaires H et OH, soit moléculaires H_2O_2 et H_2.

Ainsi présenté, le bilan d'une réaction sonochimique primaire est tout à fait analogue à celui que l'on suppose traduire un acte radiolytique primaire.

$$H_2O \xrightarrow{\gamma} H,\ OH,\ H_2O_2,\ H_2.$$

Cependant, la luminescence de Frentzel et Schultes (13) montre que le gaz de la phase gazeuse subit des transformations d'état pendant la « phase catastrophique » pouvant conduire sinon à la rupture de la molécule du moins à un état d'excitation qui pourrait expliquer par exemple la réactivité chimique de l'azote au cours de la sonolyse du système H_2O, air.

Je compléterai donc le bilan de la sonolyse de l'eau figuré dans la réaction (A) en notant que l'agent physique affecte au cours de l'acte primaire à la fois l'eau et le gaz du système hétérogène liquide, gaz :

$$H_2O,\ N_2 \xrightarrow{U.S.} H,\ OH,\ H_2,\ H_2O_2,\ N_2^* \qquad (A)$$

$$H_2O,\ A \xrightarrow{U.S.} H,\ OH,\ H_2,\ H_2O_2,\ A^* \qquad (A)$$

les symboles N_2^*, A^*, etc. figurant les radicaux, radicaux-ions et les molécules excitées provenant des transformations d'état possibles de la molécule du gaz pendant la « phase catastrophique ».

Toujours par analogie avec le mécanisme admis des rayons ionisants on prend en considération dans la sonolyse de l'eau en l'absence de tout soluté des réactions telles que :

1° en l'absence d'oxygène :

$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O \qquad (3)$$

$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (4)$$

et sous hydrogène :

$$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O \qquad (5)$$

$$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH\ ; \qquad (5')$$

2° en présence d'oxygène s'ajoutent les réactions :

$$H + O_2 \rightarrow HO_2. \qquad (6)$$

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2. \qquad (7)$$

L'importance attribuée à la réaction (6) présente un grand intérêt dans l'interprétation des résultats de la sonolyse de l'eau. Cette question va être étudiée.

Incidence du radical HO_2 sur la formation de l'eau oxygénée par sonolyse de l'eau

Si on ménage au-dessus de l'eau saturée d'argon, une atmosphère d'oxygène qui va se dissoudre partiellement et jouer notamment le rôle de soluté, on fournit un partenaire à l'hydrogène atomique :

$$H + O_2 \rightarrow HO_2. \qquad (6)$$

Suivant les résultats observés dans l'eau pure à pH = 6,5 sous la pression statique de 2 kg/cm² :

$$U(H_2O_2)_A = 0{,}95 \qquad U(H_2O_2)_{A,O_2} = 2{,}38.$$

Par ailleurs, l'importance du processus (6) paraît trouver une confirmation dans le fait que sous argon on observe la formation d'hydrogène moléculaire, mais non pas sous oxygène (42) et (44). Toutefois, en admettant les réactions (6) puis (7) on se heurte à une difficulté. En effet, Bonnet-Maury et Lefort (45) ont montré que le rendement en eau oxygénée tombait de plus de moitié lorsque le pH de l'eau irradiée aux rayons X passait de 2 à 4 ; cet effet a été attribué à la dissociation de HO_2 en H^+ et O_2^- (28, *b*). En effet, la valeur de pK pour la dissociation de HO_2 en H^+ et O_2^- semble actuellement assez bien établie à 2,5 : A. Koulkes (46) a confirmé ce résultat et montré que la réaction (7) :

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (7)$$

n'est probablement plus possible lorsque HO_2 est entièrement dissocié en O_2^-, en raison de la répulsion électrostatique (47). Or, dans la sonolyse de l'eau, on observe que $G(H_2O_2)_{O_2}$ et $G(H_2O_2)_{A,O_2}$ ne baisse en aucun cas lorsque le pH dépasse 2. L'absence d'un tel effet ajouté à la comparaison des valeurs :

$$U(H_2O_2)_{A,O_2} = 2{,}38 \quad \text{et} \quad U(H_2O_2)_{A,O_2} = 2{,}25,$$

mesurées respectivement dans l'eau à pH = 6,5 et dans H_2SO_4, $\frac{N}{10}$, sous la pression statique de 2 kg/cm², semblerait indiquer très nettement que le radical HO_2

n'a pas un rôle fondamental, s'il est toutefois formé dans les processus sonolytiques.

On est alors amené à envisager l'hypothèse suivant laquelle l'acte primaire conséquence de la rupture brutale de l'eau et de la « phase catastrophique », conduirait à des transformations d'état non seulement de la molécule d'eau mais aussi de la molécule du gaz présent dans le mélange vapeur d'eau-gaz de la bulle. Suivant cette idée, on pourrait imputer à l'oxygène comme rôle prédominant non plus celui de soluté jouant le rôle de partenaire de l'hydrogène atomique mais un rôle parallèle à celui de l'eau, la molécule d'oxygène par exemple, subissant des transformations d'état en phase gazeuse conduisant notamment à l'oxygène atomique. Des réactions telles que :

$$H_2O + O \rightarrow H_2O_2 \qquad (8)$$

$$H + O \rightarrow HO \qquad (9)$$

se produiraient dans le système hétérogène liquide vapeur pendant la « phase catastrophique ». Elles permettraient d'interpréter les valeurs de U, mesurées à des pH compris entre 6,5 et 0. Sans fixer au processus (6) :

$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \qquad (6)$$

un rôle prédominant que l'on ne peut observer à des pH supérieurs à 2,5.

Dans ces conjonctures, il fallait chercher par une expérience directe et cruciale si, par exemple, l'oxygène de la phase gazeuse intervenait dans la formation de l'eau oxygénée sans qu'il y ait rupture de la liaison O — O. Cette expérience a été réalisée en 1958 par Del Duca *et al.* (48). Ils ont ultrasonné de l'eau de pH = 3,1, saturée d'oxygène enrichi en ^{18}O : ils ont pu constater que dans les conditions utilisées :

1° 2/3 de l'eau oxygénée produite provenaient de l'eau et 1/3 de l'oxygène ;

2° que la molécule d'oxygène participait à la formation de l'eau oxygénée sans rupture de la liaison O — O.

Ces auteurs proposaient dans leur mémoire de considérer que la molécule d'oxygène était engagée dans une réaction secondaire avec l'hydrogène atomique suivant le processus :

$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \qquad (6)$$

puis participait à la formation de l'eau oxygénée :

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2. \qquad (7)$$

Toutefois, ils précisaient que les mécanismes (6) et (7) qu'ils envisageaient étaient indépendants des hypothèses que l'on pourrait formuler sur le site de production des radicaux libres : phase gazeuse, interface ou phase liquide.

Il semble donc établi aujourd'hui que la formation sonochimique de l'eau oxygénée dans les systèmes tels que :

$$H_2O,\ O_2(C),\ O_2(S) \qquad H_2O,\ A(C),\ O_2(S)$$
$$H_2O,\ O_2(C),\ H_2(S)$$

fait intervenir de façon relativement importante le radical peroxhydryle HO_2 dans une suite de réactions qui ne laissent aucune possibilité à l'équilibre :

$$HO_2 \rightleftarrows H^+ + O_2^-$$

de s'établir, soit à cause du « site » de formation de HO_2, soit à cause de la grande concentration en ions H^+ autour de la bulle, en sorte que, même pour les expériences dans l'eau pure, le pH local est faible.

Par ailleurs, des mesures récentes (42, 44) ont montré que :

$$U(H_2)_{O_2} = 0.$$

Ce résultat conduit à admettre que la réaction :

$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \qquad (6)$$

est rapide et rend peu probable l'existence d'atomes libres H lorsque l'eau est soumise aux U. S. en présence d'oxygène.

Expression, en termes de rendements radicalaires, des rendements mesurés

Soit U le rendement relatif exprimant le rapport du nombre de molécules transformées dans certaines conditions de puissance acoustique absorbée, de température, de volume, etc., au nombre de molécules d'eau oxygénée formées dans l'eau pure sous oxygène, toutes choses égales d'ailleurs. Soit aussi u le rendement relatif spécifique c'est-à-dire suivant la définition de Haïssinski et Julien (49) les quantités primaires des espèces H_2O_2, H_2, OH, H par unité d'énergie absorbée, par unité de temps et par unité de volume. Si nous admettons pour interpréter la sonolyse de l'eau pure un mode de raisonnement analogue à celui qui est généralement employé pour les rayons γ le schéma du processus qui suit la réaction (A) peut s'écrire :

$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O \qquad (3)$$

$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (4)$$

$$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O \qquad (5)$$

$$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH \qquad (5')$$

$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \qquad (6)$$

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2. \qquad (7)$$

La réaction (5′) étant en présence d'oxygène remplacée par (6). Or la réaction (5′) abaisse la formation de H_2O_2. Dès lors, on devrait observer que $U(H_2O_2)_A$ baisse régulièrement et que (H_2O_2) tend vers un état stationnaire comme dans le cas des rayons γ. Or, dans l'eau saturée d'argon exempt initialement d'oxygène, la production d'eau oxygénée est proportionnelle à la dose d'énergie absorbée, pour une intensité d'énergie constante : $(H_2O_2) = f(t)$ est une droite. La réaction (5′) n'a probablement pas lieu car tous les H sont captés par O_2.

On sait par ailleurs que certains ont vu une ressemblance entre les effets sonochimiques observés et ceux

qui sont initiés par les rayonnements à ionisation dense (58). Partant d'une analogie plus marquée avec les effets des rayons α on pourrait considérer alors que la réaction du type (3) a lieu dans le volume réactionnel que constituent la bulle et son interface en sorte que les rendements primaires, en l'absence de tout soluté, seraient comme cela a été envisagé dans le cas des rayons α (51′) :

$$u_{H_2O_2},\ u_{H_2},\ u_{OH},\ u_H,\ u_{HO_2}.$$

1° Sonolyse de l'eau sous oxygène. — En utilisant la méthode d'étude cinétique introduite par Allen et Schwartz (14) le schéma des processus (4), (6) et (7) peut s'écrire :

$$U(H) = u_H - U\,(6) = o \qquad (a)$$
$$U(OH) = u_{OH} - U\,(4) = o \qquad (b)$$
$$U(HO_2) = u_{HO_2} + U\,(6) - U\,(4) - 2\,U\,(7) = o \qquad (c)$$
$$U(H_2O_2) = u_{H_2O_2} + U\,(7) \qquad (f)$$

et :

$$2\,U(H_2O_2) = 2\,u_{H_2O_2} + u_H + u_{HO_2} - u_{OH}. \qquad (B)$$

Si nous admettons que la réaction (6) est très rapide :

$$U(H_2)_{O_2} = o. \qquad (C)$$

Par ailleurs le bilan de la transformation de l'eau doit s'écrire :

$$u_{-H_2O} = 2\,u_{H_2O_2} + u_{OH} + 2\,u_{HO_2} = 2\,u_{H_2} + u_H - u_{HO_2}. \qquad (S)$$

On peut aussi supposer que la réaction (3) :

$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O \qquad (3)$$

s'effectue au cours de la diffusion du radical OH. Le schéma à envisager correspond alors aux réactions (3), (4), (6) et (7). Si nous établissons les expressions correspondant à l'état stationnaire pour (H), (OH) (HO_2) de la manière habituelle, on obtient pour expression du rendement mesuré en eau oxygénée une autre expression linéaire :

$$2\,U(H_2O_2)_{O_2} = 2\,u_{H_2O_2} + u_H - u_{OH} \qquad (B')$$

les nouvelles valeurs des rendements primaires $u_{H_2O_2}$, u_H, u_{OH} étant liées par la relation stéochiométrique :

$$u_{-H_2O} = 2\,u_{H_2O_2} + u_{OH} = 2\,u_{H_2} + u_H. \qquad (S')$$

C'est à l'expression (B′) que conduit l'étude cinétique de la réduction sonolytique de Ce^{4+}(42).

2° Sonolyse de l'eau sous argon. — Sous argon, on doit prendre en considération les processus :

$$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O \qquad (5)$$
$$H_2O_2 + H \rightarrow OH + H_2O. \qquad (5')$$

Toutefois, dans le liquide vibrant, l'hydrogène formé va se trouver par suite de sa faible solubilité, dans la phase gazeuse du système hétérogène liquide-gaz, ce qui rend peut probable la réaction (5). Le processus (5′) est lui aussi, sans doute, peu important pour deux raisons : la première est que la recombinaison :

$$H + H \rightarrow H_2 \qquad \Delta H_0 = -\ 103\ \text{kcal/mol}$$

est plus probable, surtout si on localise l'acte primaire dans la bulle. Par ailleurs, on sait que la sonolyse de l'eau pure conduit à une production d'oxygène (40), (44), et on peut penser que les radicaux H qui diffusent dans la solution, soit qu'ils proviennent d'une éventuelle réaction (5), soit qu'ils soient des produits primaires, n'échappent pas à la réaction rapide :

$$H + O_2 \rightarrow HO_2. \qquad (6)$$

Dans ces conjonctures, à la réaction (A) donnant les rendements relatifs des produits primaires $u_{H_2O_2}$, u_{H_2}, u_{OH}, u_H, u_{HO_2}, on doit ajouter les processus :

$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (4)$$
$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \qquad (6)$$
$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (7)$$

et l'expression des rendements mesurés devient :

$$2\,U(H_2O_2)_A = 2\,u_{H_2O_2} + u_H + u_{HO_2} - u_{OH} \qquad (B)$$
$$2\,U(H_2)_A = 2\,u_{H_2} \qquad (C)$$
$$2\,U(O_2)_A = u_{OH} + u_{HO_2} - u_H. \qquad (D)$$

Si on admet que le processus (3) s'effectue au cours de l'expansion des radicaux OH à partir de la bulle on écrira :

$$2\,U(H_2O_2)_A = 2\,u_{H_2O_2} + u_H - u_{OH} \qquad (B')$$
$$2\,U(O_2)_A = u_{OH} - u_H \qquad (D')$$

avec la condition :

$$u_{-H_2O} = 2\,u_{H_2O_2} + u_{OH} = 2\,u_{H_2} + u_H. \qquad (S)$$

3° Importance de la réaction de recombinaison H + OH. — Afin de rechercher un éventuel effet de *p*H sur l'eau soumise aux ultrasons, j'avais fait des essais sur le système H_2O, A(C), O_2(S) (26, *e*) mais la variable qui se révéla active fut non pas le *p*H mais la nature du gaz surnageant le liquide vibrant. Dans les conditions de mes expériences, le rendement passait de la valeur $U(H_2O_2)_A = 0{,}75$ à $U(H_2O_2)_{A,O_2} = 1{,}80$, quel que fut le *p*H. L'importance de la réaction de recombinaison :

$$H + OH \rightarrow H_2O \qquad (o) \qquad \Delta H_0 = -\ 110\ \text{kcal/mol}$$

soit dans le « site privilégié », siège de la formation des produits moléculaires, soit au cours de l'expansion des produits radicalaires H et OH, n'a pas été envisagée à ce jour. On peut cependant observer que la valeur du rendement en eau oxygénée dans l'eau pure saturée d'un mélange argon-oxygène dépend de sa teneur en oxygène. L'étude systématique de ce rendement en fonction de la concentration en O_2 du gaz de cavitation (51) a montré que le mélange optimum argon-oxygène était

de 30 p. 100 en O_2. Avec l'appareillage dont je dispose, des expériences particulières ont donné des résultats semblables. J'ai obtenu un rendement maximum en H_2O_2 pour une concentration de 20 p. 100 en O_2 du mélange.

Les réactions qui interviennent sont toujours (4), (6) et (7) et le rendement mesuré s'écrit :

$$2\,U(H_2O_2)_{A,O_2} = 2\,u'_{H_2O_2} + u'_H + u'_{HO_2} - u'_{OH}$$

quant aux nouvelles valeurs des produits primaires correspondant à la réaction (A), elles sont liées par la relation qui définit le bilan de la transformation :

$$(u_{-H_2O})_{A,O_2} = 2\,u'_{H_2O_2} + u'_{OH} + 2\,u'_{HO_2} = u'_H + 2\,u'_{H_2} - u'_{HO_2}.$$

4° SONOLYSE DE L'EAU SOUS HYDROGÈNE. — Lorsque l'on fait des essais sous hydrogène, on trouve que le rendement en eau oxygénée est nul. Ce résultat peut être imputé aux propriétés thermodynamiques du gaz de cavitation mais on ne peut négliger une éventuelle intervention des réactions (5) et (5′) :

$$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O \qquad (5)$$
$$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH. \qquad (5')$$

Lorsque la sonolyse de l'eau se fait sous hydrogène mais avec l'argon comme gaz de cavitation, les valeurs du rendement mesuré sont :

après 5 mn : $U(H_2O_2)_{A,H_2} = 0{,}14$
après 15 mn : $U(H_2O_2)_{A,H_2} = 0$

et cette situation doit être attribuée aux réactions (5) et (5′).

Il faut signaler qu'on obtient des résultats comparables en formant dans l'eau saturée d'argon et cavitant sous argon, des radicaux H par un effet photochimique imposé (26, *c*) : on observe que le rayonnement du brûleur exerce une action destructrice intense sur l'eau oxygénée due aux seuls U. S. Malgré la présence de traces d'air, on a mesuré :

$$U(H_2O_2)_{A,\,U.S.+U.V.} = 0{,}34.$$

J'avais également soumis aux ultrasons de l'eau saturée d'oxygène, surmontée d'hydrogène avec l'idée préconçue de trouver un effet de *p*H (26, *e*), et je m'attendais à observer une action originale de l'hydrogène en faisant varier le degré d'acidité de l'eau. En fait le rendement de formation d'eau oxygénée se limite dans les conditions expérimentales à un état stationnaire 16×10^{16} éq.ml^{-1} indépendant du *p*H.

Le schéma du processus dans le système H_2O, O_2(C), H_2(S) peut s'écrire :

$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (4)$$
$$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O \qquad (5)$$
$$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH \qquad (5')$$
$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \qquad (6)$$
$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (7)$$

puisque, en présence d'oxygène, la réaction (5′) peut être négligée, le rendement initial de formation de l'eau oxygénée pourra s'exprimer en termes de rendements radicalaires par :

$$2\,U_i(H_2O_2)_{O_2,H_2} = 2\,u_{H_2O_2} + u_H + u_{HO_2} - u_{OH} + 2\,U\,(5) - 4\,U\,(5')$$
$$U_i(H_2O_2)_{O_2,H_2} > U(U_2O_2)_{O_2}.$$

Mais, dans ce cas la production d'eau oxygénée n'est pas proportionnelle à la dose d'énergie absorbée :

$$(H_2O_2)_{O_2,H_2} = f(t)$$

est une courbe (fig. 14).

Il faut noter que les facteurs ultrasonores (fréquence, intensité d'énergie, énergie absorbée, taux d'ondes stationnaires) et les facteurs thermodynamiques définissant l'état de l'eau (volume, *p*H, température, concentration et nature du gaz dissous) étant fixés, la valeur de la concentration en produits moléculaires $u_{H_2O_2}$ et en produits radicalaires u_{OH}, u_H, u_{HO_2} est influencée par la seule présence d'un soluté apparemment inerte. On observe que dans une solution saturée de Na_2SO_4, A(C), O_2(S) :

$$U(H_2O_2)_{A,O_2,\,Na_2SO_4} = 5{,}0$$

alors que dans l'eau pure A(C), O_2(S) :

$$U(H_2O_2)_{A,O_2} = 1{,}81.$$

CHAPITRE III

SONOLYSE DE L'EAU EN PRÉSENCE DES IONS I^-

Au moment de l'impression, grâce à une subvention de la Commission des Thèses de la Faculté des Sciences, que je remercie ici, j'ajoute la remarque suivante : le chapitre III qui se trouve résumé, après la réorganisation imposée, sera publié ultérieurement.

Sommaire

L'étude du comportement de l'iodure de potassium soumis à l'oxydation provoquée par les U. S. est spécialement étudiée au point de vue du rôle de l'effet Frentzel-Schultes, dont l'intensité est supposée constante pendant toute la durée de l'ultrasonation, ce qui est très schématique. Elle comprend :

a) une étude expérimentale de la formation de l'eau oxygénée et de l'halogène dans les solutions de pH = 1,5 de concentration 10^{-5} M $\leqslant (I^-) \leqslant 10^{-2}$ M respectivement, sous oxygène, sous argon ou sous le mélange argon à 80 p. 100 et oxygène à 20 p. 100 ;

b) la recherche d'un schéma cinétique possible de formation de H_2O_2 et d'une éventuelle oxydation de I^- à la suite d'un seul effet indirect sur le soluté ;

c) l'exposé de l'hypothèse suivant laquelle les modifications temporaires des ions I^- dues à un effet indirect et à une activation par absorption d'un photon ultraviolet de I^- aq., sont suivies d'un effet comparable à un effet de photosensibilisation de l'halogène par la lumière de Frentzel-Schultes, ce dernier effet étant prédominant. Cette 2e hypothèse rend compte suffisamment des résultats observés. Avec la faible puissance acoustique utilisée, j'ai trouvé que la formule cinétique qui illustre le mieux les résultats expérimentaux relatifs aux solutions de pH = 1,5, de concentration comprise entre 5.10^{-4} M et 10^{-2} M cavitant sous oxygène est de la forme :

$$\frac{d(I_3^-)}{dt} = I_0^{1/2} k . (O_2) (I^-)^{1/4}$$

I_0 étant l'intensité lumineuse d'un centre actif.

Les divergences entre les valeurs de la constante de vitesse de formation de l'eau oxygénée U trouvées expérimentalement dans l'eau pure d'une part, dans les solutions de KI d'autre part, incitent à postuler que la valeur u_{-H_2O} diminue par suite principalement de la présence de l'iode dans le gaz de cavitation.

CHAPITRE IV

SONOLYSE DE L'EAU EN PRÉSENCE DES IONS Br^-

Frensdorff et Clark (52, *d*) ont soumis aux ultrasons des solutions aqueuses de bromure de potassium de concentration comprises entre 0 et 0,30 M, saturées d'oxygène. Ils ont observé que la quantité d'iode libéré après addition dans la solution traitée, d'iodure de potassium, d'acide et de molybdate d'ammonium, augmente faiblement avec la concentration en bromure, en solution acide, tandis qu'en milieu neutre elle diminue sans l'apparence d'un minimum. Dans ce paragraphe se trouvent indiqués des résultats concernant la production respective d'eau oxygénée et de brome dans les solutions aqueuses de KBr exposées aux ultrasons en présence de gaz tel que argon ou oxygène pour des concentrations en bromure variant de 0 à 3 M. Cependant le dégagement gazeux n'a pu être analysé. Il sera intéressant de le faire ultérieurement.

A. — Résultats expérimentaux

Influence de la concentration dans les solutions de KBr soumis à l'oxydation provoquée par les ultrasons

1° **Solutions neutres.** — Les 20 ml des solutions de bromure de potassium, de concentration 10^{-3} M $\leqslant C \leqslant 3$ M, de pH voisin de 7, sont traités pendant 30 minutes soit sous oxygène, soit sous argon. L'intensité d'énergie transportée par le faisceau ultrasonore est $9\,700 \times 10^{18}$ eV.ml^{-1}.h^{-1}.

A la suite de dismutations, le brome libéré dans les solutions de KBr peut prendre les degrés d'oxydation − 1, 0, + 1 et + 5. La production de brome 0, + 1, + 5, est pratiquement mesurée par dosage à pH = 1,5, en présence de KBr = M du complexe Br_3^-. Le dosage à pH = 7 en présence de KBr = M, du complexe Br_3^- renseigne sur l'importance du brome de degré d'oxydation 0 et + 1. On pourra déduire de ces deux mesures la quantité de brome qui prend dans la solution traitée, le degré d'oxydation + 5.

On trouve indiqué sur les figures 15 et 16, le taux de formation du brome de nombre d'oxydation 0, + 1, + 5 d'une part et 0, + 1 d'autre part, en fonction de log c. On remarque que lorsque la concentration en bromure de potassium dépasse la valeur $c = 5.10^{-3}$ M sous argon et $c = 2.10^{-2}$ M sous oxygène, la production finale d'eau oxygénée devient nulle tandis que celle de brome peut être décelée.

Les rendements relatifs moyens $\overline{U}(H_2O_2)$, $\overline{U}(Br^0 + Br^{+1})$, $\overline{U}(Br^0 + Br^{+1} + Br^{+5})$, $\overline{U}(Br^{+5})$, se trouvent résumés dans les tableaux VII et VIII. Sur les mêmes tableaux se trouvent figurées les valeurs des coefficients de dismutation $\alpha = \frac{(HBrO)}{(Br_2)}$ pour les différentes valeurs de c.

2° **Solutions de pH = 1,5.** — Les courbes des figures 17 et 18 donnent des renseignements sur la production finale d'eau oxygénée et de brome dans les mêmes solutions lorsque le pH est abaissé à 1,5 (Le

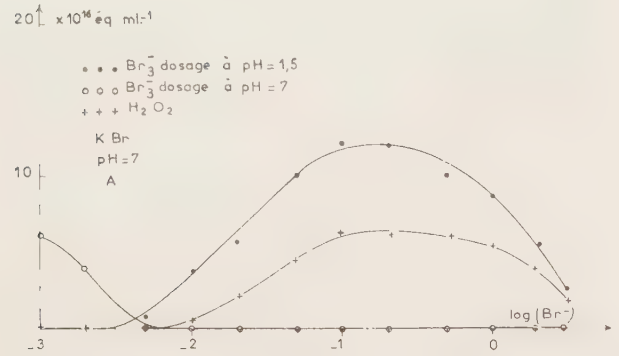

FIG. 15.

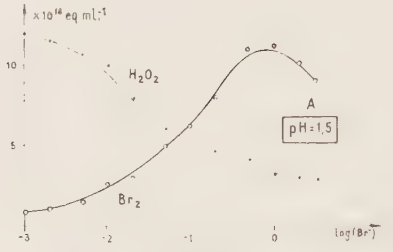

FIG. 17.

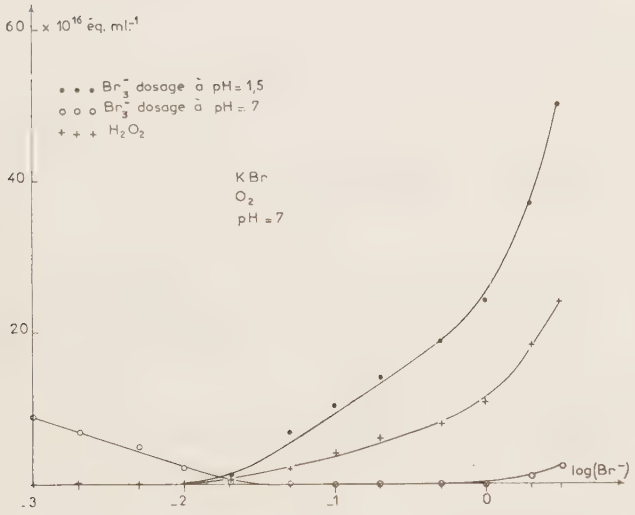

FIG. 16.

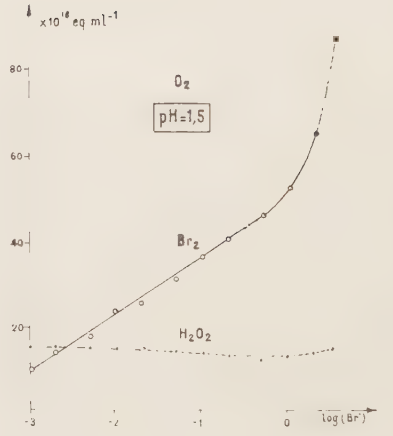

FIG. 18.

Action des U. S. sur les solutions de bromure de potassium. Influence de la concentration en sel. Quantités d'eau oxygénée et de brome de degré d'oxydation 0, + 1 et 0, + 1 et + 5 formées pour une dose d'énergie de 4 875 × 10^{18} eV.ml^{-1}.

A pH = 7 : FIG. 15. — *En présence d'argon.*
FIG. 16. — *En présence d'oxygène.*
A pH = 1,5 : FIG. 17. — *En présence d'argon.*
FIG. 18. — *En présence d'oxygène.*

dosage de Br_3^- étant fait dans tous les cas en présence de KBr = M et à *p*H = 1,5).

$(Br_3^-) = f$ (log *c*) présente encore un maximum sous argon mais on remarque tout de suite qu'il est plus petit que dans les solutions neutres.

Sous oxygène $(Br_3^-) = f$ (log *c*) varie linéairement mais la pente de la courbe est trois fois plus grande lorsque *c* dépasse M. C'est aussi pour cette valeur de *c* que la production finale d'eau oxygénée passe par un faible minimum.

Les rendements relatifs moyens $\bar{U}$ sont énumérés dans le tableau IX.

Étude cinétique dans les solutions de concentration M

Les solutions de bromure de potassium de concentration *c* = M saturées soit d'oxygène, soit d'argon, sont soumises à un faisceau ultrasonore d'intensité d'énergie 9 700 × 10^{18} eV.$ml^{-1}.h^{-1}$, pendant des intervalles de temps 10, 20, 30, 60, 90 minutes.

1° Les figures 19 et 20 montrent qu'à *p*H = 7 et pour *t* > 20 minutes $(Br^0 + Br^{+1} + Br^{+5}) = f(t)$ et $(Br^0 + Br^{+1}) = f'(t)$ sont à peu près des fonctions monotones, soit sous oxygène, soit sous argon.

TABLEAU VII

Sonolyse de solutions de KBr pour une intensité d'énergie de 9 700 × 10^{18} .eV.ml.$^{-1}$ h^{-1}. Rendements relatifs moyens U correspondant à 30 minutes de traitement, solutions neutres.

Molarité	$\bar{U}(H_2O_2)_{O_2}$	$\bar{U}(Br^{+5}+Br^{+1}+Br^{0})_{O_2}$	$U(Br^{+1}+Br^{0})_{O_2}$	$\bar{U}(Br^{+5})_{O_2}$	α en p. 100
0	1	0	0	0	
10^{-3}	0,46	0	0	0	99,9
2.10^{-3}	0,357	0	0	0	99,9
5.10^{-3}	0,238	0	0	0	99,9
10^{-2}	0,123	0	0	0	99,2
2.10^{-2}	0	0,081	0,023	0,058	97
5.10^{-2}	0	0,333	0,095	0,238	85
10^{-1}	0	0,51	0,202	0,308	64
2.10^{-1}	0	0,66	0,285	0,375	33
5.10^{-1}	0	0,90	0,380	0,52	8,9
1	0	1,14	0,52	0,62	2,69
2	0,078	1,77	0,85	0,92	0,73
3	0,095	2,37	1,14	1,23	0,41

TABLEAU VIII

Sonolyse de solutions de KBr pour une intensité d'énergie de 9,700 × 10^{18} eV.ml^{-1}.h^{-1}. Rendements relatifs moyens $\bar{U}$ correspondant à 30 minutes de traitement, solutions neutres.

Molarité	$\bar{U}(H_2O_2)_A$	$\bar{U}(Br^{+5}+Br^{+1}+Br^{0})_A$	$\bar{U}(Br^{+1}+Br^{0})_A$	$\bar{U}(Br^{+5})_A$	α en p. 100
0	0,75	0	0	0	
10^{-3}	0,29	0	0	0	99,9
2.10^{-3}	0,19	0	0	0	99,9
5.10^{-3}	0	0,042	0,027	0,015	99,9
10^{-2}	0	0,18	0,09	0,09	99,2
2.10^{-2}	0	0,27	0,23	0,04	97
5.10^{-2}	0	0,47	0,30	0,17	85
10^{-1}	0	0,58	0,028	0,30	64
2.10^{-1}	0	0,57	0,28	0,29	33
5.10^{-1}	0	0,47	0,27	0,20	8,9
1	0	0,41	0,19	0,22	2,69
2	0	0,27	0,083	0,187	0,73
3	0	0,10	0,025	0,075	0,41

Pendant les 10 premières minutes, la production finale d'eau oxygénée bien que très faible n'est pas nulle apparemment.

Les rendements relatifs moyens $\bar{U}$ sont rapportés dans le tableau X.

TABLEAU IX

Sonolyse de solutions de KBr pour une intensité d'énergie de 9 700 × 10^{18} eV.ml^{-1}.h^{-1}. Rendements relatifs moyens U correspondant à 30 minutes de traitement, solutions de pH = 1,5.

Molarité	$\bar{U}(H_2O_2)_A$	$\bar{U}(Br_3^-)_A$	$\bar{U}(H_2O_2)_{O_2}$	$\bar{U}(Br_3^-)_{O_2}$	α en p. 100
0	0,67		0,93		
10^{-3}	0,60	0,036	0,83	0,46	3,5
2.10^{-3}	0,58	0,047	0,84	0,66	1
5.10^{-3}	0,54	0,065	0,83	0,85	0,15
10^{-2}	0,50	0,128	0,84	1,15	0,04
2.10^{-2}	0,40	0,142	0,84	1,23	0,01
5.10^{-2}	0,30	0,238	0,72	1,52	0,02
10^{-1}	0,30	0,292	0,60	1,75	10^{-3}
2.10^{-1}	0,24	0,38	0,66	1,95	
5.10^{-1}	0,21	0,52	0,60	2,23	
1	0,18	0,51	0,66	2,56	10^{-5}
2	0,15	0,46	0,71	3,14	
3	0,15	0,41	0,78	4,15	

TABLEAU X

Rendements relatifs moyens $\bar{U}$ dans les solutions de KBr = M.

A *p*H = 7 α = 2,69 p. 100

Temps en minutes	$\bar{U}(Br^{+5}+Br^{+1}+Br^{0})_{O_2}$	$\bar{U}(Br^{+1}+Br^{0})_{O_2}$	$\bar{U}(Br^{+5})_{O_2}$
10	1,09	0,76	0,36
20	1,19	0,575	0,615
30	1,14	0,52	0,62
60	1,16	0,50	0,66

A *p*H = 7 α = 2,69 p. 100

Temps en minutes	$\bar{U}(Br^{+5}+Br^{+1}+Br^{0})_A$	$\bar{U}(Br^{+1}+Br^{0})_A$	$\bar{U}(Br^{+5})_A$
10	0,465	0,164	0,301
20	0,465	0,274	0,191
30	0,411	0,274	0,137
60	0,41	0,27	0,14
90	0,41	0,27	0,14

2° Les figures 21 et 22 montrent que la production finale sous argon de brome et d'eau oxygénée n'est plus définie par une fonction linéaire, lorsque le *p*H des solutions est abaissé à 1,5. A ce *p*H, les ions Br^- oxydés restent à l'état de brome de degré d'oxydation 0. En passant dans la phase gazeuse, il modifie le degré de pureté du gaz de cavitation et peut devenir un inhibi-

TABLEAU XI

Rendements relatifs moyens $\bar{U}$ dans les solutions de KBr = M à pH = 1,5.

Temps en minutes	$\bar{U}(H_2O_2)_A$	$\bar{U}(Br_3^-)_A$	$\bar{U}(H_2O_2)_{O_2}$	$\bar{U}(Br_3^-)_{O_2}$
10	0,20	0,82	0,857	2,93
20	0,75	0,617	0,702	2,55
30	0,156	0,52	0,66	2,56
40			0,70	2,33
60	0,146	0,38	0,65	
90	0,136	0,33	0,62	

teur physique de la cavitation à la façon de gaz carbonique. Cet inconvénient n'existe pas dans les solutions neutres puisque le brome à la suite de dismutation prend les degrés d'oxydation — 1, + 1, + 5. L'étude cinétique de production d'eau oxygénée se trouve elle aussi compliquée par suite des interactions entre le brome et l'eau oxygénée.

Effet de l'acidité croissante due à l'addition de H_2SO_4

Vingt ml de solution de concentration 10^{-1} M en KBr sont exposés en présence soit d'oxygène, soit d'argon, à un faisceau ultrasonore d'intensité d'énergie de $6\,000 \times 10^{18}$ eV.ml^{-1}.h^{-1}.

Les figures 23 et 24 rassemblent la série des mesures qui donnent la production finale après 30 minutes, soit d'eau oxygénée, soit de brome. Lorsque le *p*H dépasse 3, les ions Br^- oxydés restent à l'état de brome de nombre d'oxydation 0. On remarque que le taux de brome libéré, et dont le nombre d'oxydation passe éventuellement de 0 à + 1 et + 5 diminue avec le *p*H, sous argon mais non pas sous oxygène.

Les rendements $\bar{U}$ énumérés dans le tableau XII sont encore relatifs au taux de formation de l'eau oxygénée dans le système de référence toujours utilisé H_2O, O_2(C), O_2(S), les conditions étant les mêmes par ailleurs.

TABLEAU XII

Sonolyse des solutions de KBr pour une intensité d'énergie de $6\,000 \times 10^{18}$ eV.ml^{-1}.h^{-1}. Rendements relatifs moyens $\bar{U}$ correspondant à 30 minutes de traitement, $Br^- = M/10$.

*p*H	$\bar{U}(H_2O_2)_A$	$\bar{U}(Br^0 + Br^{+1} + Br^{+5})_A$	α en p. 100	$\bar{U}(H_2O_2)_{O_2}$	$\bar{U}(Br^0 + Br^{+1} + Br^{+5})_{O_2}$
0,3	0,303	0,276	17.10^{-6}	0,484	1,89
0,75	0,303	0,276		0,492	1,93
1,5	0,304	0,386		0,492	1,93
2,1	0,295	0,386	17.10^{-4}	0,476	1,86
3	0,286	0,396	17.10^{-3}	0,423	1,24
0	0,113	0,460	17.10^{-2}	0,184	0,646
5	0	0,562	1,7	0	0,530
6,5	0	0,608	15	0	0,507
7	0	0,608	64	0	0,507

B. — Données thermodynamiques et électrochimiques nécessaires à la discussion des résultats expérimentaux

Résultats concernant les équilibres de dismutation du brome dans les solutions de KBr

En solution aqueuse, le brome subit une réaction de dismutation où des quantités égales de brome prennent le degré d'oxydation — 1 et + 1. Il peut être en équilibre redox :

1° avec les ions Br^- :

$$Br_3^- + 2\,e^- \rightleftarrows 3\,Br^-. \qquad (1)$$

Le potentiel d'oxydo-réduction mis en jeu est :

$$E_1 = 1{,}05 + 0{,}03 \log. \frac{(Br_3^-)}{(Br^-)^3}.$$

Les parenthèses représentent les activités et les tirets les concentrations. Les potentiels d'oxydo-réduction sont exprimés en volts. Leurs valeurs sont celles utilisées par Latimer (54) :

2° avec HBrO :

$$2\,HBrO + 2\,H^+ + Br^- + 2\,e^- \rightleftarrows Br_3^- + 2\,H_2O. \qquad (2)$$

$$E_2 = 1{,}627 - 0{,}06\,pH + 0{,}03 \log. \frac{(HBrO)^2(Br^-)}{(Br_3^-)}.$$

Le degré de dismutation du brome correspondant à son domaine d'existence peut être calculé. En tenant compte des équilibres redox (1) et (2), on obtient :

$$0{,}58 = 0{,}06 \log. \frac{(Br_3^-)}{(HBrO)(H^+)(Br^-)^2}$$

$$\log. \frac{(Br_3^-)}{(HBrO)} = 9{,}615 - pH + 2 \log\,(Br^-).$$

Si la concentration initiale de l'ion Br_3^- dans la solution de KBr est *c*, on a, l'équilibre réalisé :

$$(Br_3^-) = c\,(1 - \alpha) \qquad \text{et} \qquad (HBrO) = c\alpha$$

soit :

$$\log. \frac{1 - \alpha}{\alpha} = 9{,}615 - pH + 2 \log\,(Br^-)$$

ou :

$$\alpha = \frac{1}{1 + e^{(\lambda - 2{,}303\ pH)}}$$

avec :

$$\lambda = (9{,}615 + 2 \log (Br^-)) . 2\ 303$$

« α » donne le degré de dismutation de l'ion Br_3^-. Les valeurs pour les activités de Br^- égales à 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} sont résumées sur la figure 25.

Le domaine d'existence du brome est limité par un $pH = pH_1$ tel que :

$$E_2 \geqslant E_1$$

soit :

$$1{,}05 + 0{,}03 \log . \frac{(Br_3^-)}{(Br^-)^3} \leqslant 1{,}627 - 0{,}06\ pH_1 + 0{,}03 \log . \frac{(HBrO)^2 (Br^-)}{(Br_3^-)}$$

$$pH_1 \leqslant 9{,}615 + \log . \frac{(HBrO)(Br^-)^2}{(Br_3^-)} .$$

Les diagrammes $E = f(pH)$ précisent les domaines d'existence du brome.

2° Au-delà de $pH = 8{,}7$ correspondant au pK d'ionisation de l'acide hypobromeux, les réactions à considérer sont :

$$BrO^- + H_2O + 2\ e^- \rightleftarrows Br^- + 2\ (OH^-) \qquad (4)$$

$$E_4 = E'_{0,4} + 0{,}03 \log . \frac{(BrO^-)}{(Br^-)(OH^-)^2}$$

$$E_4 = E'_{0,4} + 0{,}84 - 0{,}06\ pH + 0{,}03 \log . \frac{(BrO^-)}{(Br^-)} .$$

Or, pour $pH = 14$:

$$E_{0,4} = 0{,}76 \quad \text{et} \quad E_4 = 1{,}59 - 0{,}06\ pH + 0{,}03 \log . \frac{(BrO^-)}{(Br^-)} .$$

3° Les solutions diluées d'acide hypobromeux peuvent se décomposer spontanément. Le brome de degré d'oxydation + 1 acquiert les nombres d'oxydation + 5 et − 1 :

$$3\ HBrO = BrO_3^- + 3\ H^+ + 2\ Br^- \qquad (5)$$

$$k = \frac{(BrO_3^-)(H^+)^3 (Br^-)^2}{(HBrO)^3} = 5 \times 10^{-9} \text{ à } 25^\circ.$$

Interaction de l'eau oxygénée et du brome dans les solutions de KBr

Les propriétés oxydantes de l'eau oxygénée sont liées aux équations :

a) en solutions acides :

$$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftarrows 2\ H_2O. \qquad (6)$$

$$E_6 = 1{,}77 - 0{,}06\ pH + 0{,}03 \log (H_2O_2) ;$$

b) en solutions basiques pour un $pH \geqslant 12$, le pK de l'eau oxygénée étant voisin de 12 :

$$HO_2^- + H_2O + 2\ e^- \rightleftarrows 3\ OH^- \qquad (6')$$

$$E_0 = 0{,}88.$$

Les propriétés réductrices sont définies quantitativement en solutions acides par :

$$H_2O_2 \rightleftarrows 2\ H^+ + O_2 + 2\ e^- \qquad (7)$$

$$E_7 = 0{,}682 - 0{,}06\ pH - 0{,}03 \log (H_2O_2) + 0{,}03 \log P_{O_2}$$

en solutions basiques par :

$$OH^- + HO_2^- \rightleftarrows O_2 + H_2O + 2\ e^- \qquad (7')$$

$$E_0 = -\ 0{,}084.$$

Le pouvoir oxydant ou réducteur de l'eau oxygénée vis-à-vis du brome à ses différents degrés d'oxydation semble donc connu à l'avance en comparant les potentiels d'oxydo-réduction qui viennent d'être rappelés. En fait, la réaction globale d'oxydation telle que :

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2$$

s'effectue suivant un mécanisme compliqué, fonction notamment de la nature du milieu réactionnel.

1° *Interaction de l'eau oxygénée et du brome de nombre d'oxydation — 1 ou 0.* — La réaction peut formellement se décomposer en :

$$H_2O_2 + 2\ Br^- + 2H^+ \rightarrow 2\ H_2O + Br_2$$

$$Br_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ Br^- + 2H^+$$

ce qui donne globalement :

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2.$$

Selon Mohammad et Liebhafsky (62, *b*) la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée en milieu neutre est donnée par :

$$\frac{-\ d\,(H_2O_2)}{dt} = k_1\,(H_2O_2)(Br^-) = k\,(H_2O_2)$$

avec :

$$k_1 = \frac{k}{(Br^-)} = 2{,}3 \times 10^{-5} \text{ à } 25^\circ$$

k_1 exprimé en $(mn)^{-1}$ (ions-gramme litre^{-1})$^{-1}$.

En milieu acide intervient en plus une réaction catalysée par les ions hydrogène et on doit écrire :

$$\frac{-\ d\,(H_2O_2)}{dt} = k_2\,(Br^-) + k_3\,(Br^-)\,(H^+)\,(H_2O_2).$$

Les auteurs (62, *b*) donnent comme valeur de la constante de vitesse rapportée à la concentration en brome, à 25° :

$$k' = \frac{k'_1}{(Br^-)} = k_2 + k_3\,(H^+)$$

$$k_2 = 2{,}3 . 10^{-5} \qquad k_3 = 1{,}4 \times 10^{-2}.$$

En définitif :

$$\frac{-\ d\,(H_2O_2)}{dt} = k'_1\,(H_2O_2),$$

le temps compté en minutes, les concentrations en molécules par litre, Suivant Livingstone et Bray (63),

la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée est assez bien représentée à 25° par :

$$-\frac{d(H_2O_2)}{dt} = 0{,}0144\,(H_2O_2)\,(Br^-)\,(H^+)$$

le temps compté en minutes.

2° *Interaction de l'eau oxygénée et du brome de nombre d'oxydation + 1.* — Lorsque le *p*H des solutions dépasse 8,7, la réaction de décomposition mutuelle de HBrO et H_2O_2 devient :

$$H_2O_2 + BrO^- \rightarrow H_2O + O_2 + Br^-.$$

Cette réaction sera encore valable dans les solutions neutres d'hypobromite.

3° *Interaction de l'eau oxygénée et du brome de nombre d'oxydation + 5.* — Suivant l'étude cinétique de Young (64) sur l'oxydation de H_2O_2 par $HBrO_3$, les réactions à considérer sont dans le cas présent :

$$BrO_3^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow HBrO_2 + H_2O + O_2 \text{ (lente)}$$
$$BrO_3 + Br^- + 2\,H^+ \rightarrow HBrO + HBrO_2$$
$$HBrO_2 + Br^- + H^+ \rightarrow 2\,HBrO$$
$$HBrO + H^+ + Br^- \rightarrow Br_2 + H_2O.$$

La loi de vitesse de décomposition s'écrit (le temps compté en minutes) :

$$-\frac{d(BrO_3^-)}{dt} = 540\,(BrO_3^-)\,(Br^-)\,(H^+)^2\,(HBr)^4.$$

Importance du brome libre dans les solutions de bromure de potassium

Le brome se dissout abondamment dans les solutions de bromure de potassium, l'équilibre dominant dans ces solutions étant représenté par :

$$Br^- + Br_2 \rightleftarrows Br_3^-.$$

C'est le complexe Br_3^- que nous avons dosé dans les solutions en présence de KBr = M. Cependant dans la solution ultrasonnée, (KBr) varie de 10^{-3} M à 3 M. Il est intéressant de connaître la quantité de brome libre présent dans la solution en fonction de la concentration des ions Br^-.

En posant :

$$\beta = \frac{(Br_3^-)}{(Br_2) + (Br_3^-)} = \frac{(Br_3^-)}{X_2}$$

la constance d'équilibre a pour expression :

$$k = \frac{\beta X_2}{X_2(1-\beta)\,(Br^-)}$$

et :

$$\beta = \frac{k\,(Br^-)}{1 + k\,(Br^-)}.$$

En adoptant pour k la valeur 17,8 à 25° (65) les valeurs de β sont les suivantes :

TABLEAU XIII

(Br^-)	β	$1-\beta$
10^{-3}	0,017	0,983
2.10^{-3}	0,034	0,966
5.10^{-3}	0,081	0,919
10^{-2}	0,15	0,85
2.10^{-2}	0,26	0,74
5.10^{-2}	0,47	0,53
10^{-1}	0,64	0,36
2.10^{-1}	0,78	0,22
5.10^{-1}	0,89	0,11
1	0,94	0,06
2	0,97	0,03
3	0,98	0,02

C. — Discussion

Influence des ions Br^- sur la formation d'eau oxygénée par sonolyse de l'eau

L'influence des ions Br^- sur la formation radiolytique de l'eau oxygénée a été étudiée (66) (67) et suivant Sworski (67) les radicaux OH sont captés dans les grappes d'ionisation dès la plus faible concentration en ions Br^-. Par analogie avec les réactions admises dans l'étude de la radiolyse des solutions de bromure de potassium, nous allons d'abord supposer que les ions Br^- captent tous les radicaux OH qui proviennent de la sonolyse de l'eau et écrire :

$$Br^- + OH \rightarrow Br + OH^- \qquad (10)$$
$$Br + H_2O_2 \rightarrow Br^- + H^+ + HO_2 \qquad (11)$$
$$Br + HO_2 \rightarrow Br^- + H^+ + O_2. \qquad (12)$$

Quant aux atomes H qui échappent à la recombinaison, ils donnent lieu à la réaction rapide :

$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \qquad (6)$$

suivie de :

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2. \qquad (7)$$

Le schéma cinétique que l'on déduit de ces équations est alors le suivant :

$$U(HO) = u_{OH} - U(10) = 0$$
$$U(HO_2) = u_{HO_2} + U(11) - U(12) - 2\,U(7) = 0$$
$$U(Br) = U(10) - U(11) - U(12) = 0$$
$$2\,U(H_2O_2) = 2\,u_{H_2O_2} + 2\,U(7) - 2\,U(11)$$

et l'expression du rendement mesuré en eau oxygénée s'exprime en termes de rendement radicalaire par :

$$2\,U(H_2O_2) = 2\,u_{H_2O_2} + u_{HO_2} - u_{OH}. \qquad (F_2)$$

Il est à remarquer que le système de ces réactions ne fait pas intervenir comme dans l'étude de la radiolyse de l'eau en présence des ions I^-, la réaction du type :

$$X + X \rightarrow X_2 \qquad (14)$$

puisqu'on a constaté que les ions Br^- n'étaient pas oxydés par effet indirect.

Or si on se rapporte aux résultats expérimentaux du tableau IX il apparaît que l'équation (F_2) ne peut rendre compte des effets observés dans les solutions de bromure de potassium exposées aux ultrasons. Il suffit d'examiner quelques résultats obtenus dans les solutions acides, en présence d'oxygène. Lorsque la concentration en sel est voisine de 2×10^{-3} M on mesure dans ces solutions :

$$2\,U(H_2O_2)_{O_2} = 2\,u_{H_2O_2} + u_{HO_2} - u_{OH} = 0{,}84$$
$$2\,U(X_2)_{O_2} = 0{,}66$$

où (X_2) représente la concentration analytique du brome $(X_2) = (Br_2) + (Br_3^-)$.

Si la concentration en Br^- est voisine de 5×10^{-3} M :

$$2\,U(H_2O_2)_{O_2} = 2\,u_{H_2O_2} + u_{HO_2} - u_{OH} = 0{,}83$$
$$2\,U(X_2)_{O_2} = 0{,}85.$$

Dans les solutions de grande concentration telle que $(Br^-) = 2$ M :

$$2\,U(H_2O_2)_{O_2} = 2\,u_{H_2O_2} + u_{HO_2} - u_{OH} = 0{,}66$$
$$2\,U(Br_3^-)_{O_2} = 3{,}14.$$

Comme dans l'étude des résultats obtenus en présence des ions I^-, le schéma cinétique précédent conduit donc à une contradiction interne. Cette contradiction apparaît aussi grave dans l'examen des résultats mesurés dans les solutions neutres. Si l'on s'intéresse au cas où la concentration en Br^- est 10^{-1} M et pour laquelle le coefficient de dismutation du brome est de 64 p. 100 on mesure :

$$2\,U(H_2O_2)_{O_2} = 2\,u_{H_2O_2} + u_{HO_2} - u_{OH} = 0$$
$$2\,U(Br_3^-)_{O_2} = 0{,}51.$$

Les difficultés que l'on a pour interpréter les résultats expérimentaux de la sonolyse de l'eau en présence des ions Br^- sont donc celles que l'on a déjà rencontrées dans l'examen critique des résultats de la sonolyse de l'eau en présence des ions I^-. On est ainsi amené à envisager l'hypothèse suivant laquelle les modifications temporaires des ions Br^- sont dues également et à un effet « indirect » et à un deuxième effet physico-chimique lié lui aussi à la cavitation.

Hypothèse sur la nature d'un deuxième effet physico-chimique provoqué par la cavitation dans les solutions de bromure de potassium

L'expérience montre que la rupture brutale par l'onde ultrasonore, des solutions de bromure de potassium saturées soit d'argon, soit d'oxygène provoque l'effet Frentzel-Schultes. Ainsi à l'acte primaire (décharge électrique ou thermolyse ou rupture mécanique) responsable de l'effet « indirect » s'ajoute un effet lumineux promoteur d'une photolyse du brome. Nous savons que la lumière de longueur d'onde inférieure à 5 100 Å (68) provoque la dissociation de la molécule de brome libre en atomes. Les atomes de brome provenant de l'absorption lumineuse peuvent donner ensuite du bioxyde de brome BrO_2 comme cela a été observé en d'autres circonstances. Suivant les expériences de Schwartz et Schmeisser (69), Schwartz et Wiele (70), il s'en forme lorsque l'on fait éclater une décharge électrique sous basse pression dans un mélange d'oxygène et de vapeur de brome contenu dans un ozoniseur plongé dans l'air liquide.

Les principales étapes du passage de l'énergie lumineuse absorbée à la formation de brome moléculaire seraient successivement dans nos expériences la formation de traces d'halogène à la suite par exemple d'une activation des ions Br^- solvatés par absorption d'un photon ultraviolet (60′), suivie d'une photosensibilisation du brome par illumination pulsée. L'établissement d'un schéma cinétique va donc être tenté en considérant que la cavitation de la solution de bromure de potassium va donner lieu à un double effet physico-chimique sur le soluté : un effet indirect et une initiation photochimique conduisant à la formation de l'halogène.

Expression des rendements respectifs de formation de l'eau oxygénée et de l'halogène dans les solutions de bromure de potassium exposées aux ultrasons

Nous admettons l'existence de deux réactions consécutives, l'une liée à la présence probable des radicaux H et OH, l'autre catalysée par le brome. En corrélation avec le premier processus, le rendement initial de formation de l'eau oxygénée en fonction du rendement radicalaire peut s'écrire, comme cela vient d'être indiqué :

$$2\,U(H_2O_2) = 2\,u_{H_2O_2} + u_{HO_2} - u_{HO\cdot} \qquad (F_2)$$

Si maintenant nous admettons que la lumière complexe de l'effet Frentzel-Schultes a pour effet principalement de dissocier le brome moléculaire, le processus pourra être représenté par les équations suivantes :

$$Br_2 + \text{photon} \rightarrow Br + Br^* \qquad (17)$$
$$Br^* + O_2 \rightarrow BrO_2 \qquad (18)$$
$$BrO_2 + 4\,Br^- + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Br_2 + Br + 4\,OH^- \qquad (19)$$
$$BrO_2 \rightarrow Br + O_2 \qquad (20)$$
$$Br + Br \rightarrow Br_2. \qquad (21)$$

La réaction (19) est peut-être plus complexe. Dans les

solutions au repos elle se produit en plusieurs étapes qui sont :

$$2\,BrO_2 + H_2O \rightarrow HBrO + HBrO_3 + \tfrac{1}{2}O_2$$
$$BrO^- + 2\,H^+ + Br^- \rightarrow Br_2 + H_2O$$
$$BrO_3^- + 6\,H^+ + 5\,Br^- \rightarrow 3\,Br_2 + 3\,H_2O.$$

Nous pouvons supposer que dans le liquide vibrant il y a une uniformisation parfaite. Par ailleurs, nous considérerons le cas où, après un temps d'induction, la concentration en brome est devenue assez importante pour qu'il y ait absorption totale de la lumière complexe émise par une bulle, auquel cas la vitesse spécifique de la réaction (17) sera $k_{17}\,I_0$, si I_0 est l'intensité lumineuse émise par un centre actif. En postulant l'état stationnaire pour les produits de la photolyse du brome, on peut écrire successivement :

$$\frac{d\,(Br)}{dt} = k_{17}I_0 + k_{20}\,(BrO_2) + k_{19}\,(BrO_2)\,(Br^-)^4 - \\ - k_{18}\,(Br)\,(O_2) - k_{21}\,(Br)^2 = 0 \quad (I)$$

$$\frac{d\,(BrO_2)}{dt} = k_{18}\,(Br)\,(O_2) - k_{19}\,(BrO_2)\,(Br^-)^4 - k_{20}\,(BrO_2) = 0 \quad (II)$$

$$\frac{d\,(Br_2)}{dt} = 2\,k_{19}\,(BrO_2)\,(Br^-)^4 \quad (III)$$

et en tenant compte de la condition d'équilibre :

$$(Br_2)\,(Br^-) = K'\,(Br_3^-).$$

On déduit des équations (I) (II) (III) :

$$\frac{d\,(Br_3^-)}{dt} = k\,I_0^{1/2}\,(O_2)\,\frac{k_{19}\,(Br^-)^5}{k_{20} + k_{19}\,(Br^-)^4}$$

ou en posant :

$$K = k\,(O_2)\,\frac{k_{19}\,(Br^-)^5}{k_{20} + k_{19}\,(Br^-)^4}$$

$$\frac{d\,(Br_3^-)}{dt} = K I_0^{1/2} \quad (E_2)$$

K étant la constante de vitesse apparente.

Il faut voir maintenant si la formule (E_2) est compatible avec les résultats expérimentaux.

1° **Solutions acides.** — La détermination de l'ordre et de la constante de vitesse repose sur l'hypothèse que les seules variables au cours du temps sont les concentrations des réactifs (sel et oxygène) et des produits (halogène et eau oxygénée). Supposons donc fixées les grandeurs thermodynamiques définissant l'état de la solution (concentration initiale en sel, concentration initiale et nature du gaz dissous, volume, pH, température).

Les rendements $\frac{(X_2)}{(KBr)}$ après 30 minutes de traitement aussi bien sous oxygène que sous argon sont inférieurs à 10^{-1} aux faibles concentrations, à 10^{-2} aux moyennes concentrations et à 10^{-3} aux grandes concentrations. La concentration en sel ne devrait pas intervenir par la concentration du bromure restant à transformer. La réaction est d'ordre 0 par rapport au réactif KBr, du moins pour les valeurs $(KBr) \geqslant 10^{-2}$ M.

La relation (E_2) indique encore que la réaction est d'ordre 0 par rapport au brome libre ; ce qui est en bon accord avec les courbes expérimentales (20) (21) qui illustrent l'étude cinétique entreprise sous oxygène dans les solutions de concentration (KBr) = M. Lorsque le temps de traitement des solutions de concentration $(KBr) \geqslant 10^{-2}$ M, de pH = 1,5 ne dépasse pas 30 minutes on pourra écrire avec une bonne approximation :

$$\bar{U}\,(Br_3^-)_{O_2} = U_i\,(Br_3^-)_{O_2} = \left| \frac{d\,(Br_3^-)}{D\,dt} \right|_{O_2}$$

D étant la dose d'énergie U. S. absorbée par unité de temps et par unité de volume.

Lorsque le traitement des solutions de bromure de potassium se fait sous argon, la réaction ne peut plus probablement être considérée d'ordre 0 par rapport au brome formé. On observe par exemple sur les figures 19 et 22 que la fonction $(Br_3^-)\,(t)$ est d'allure parabolique et que le rendement de formation de l'halogène est plutôt une fonction quadratique du temps. Les mesures des valeurs relatives $(I_0)_A$ fournies par L. Holroyd et D. Srinivassan (58, *h*), puis par B. Klarner et R. O. Prud'Homme (58, *i*) incitent à renoncer à l'idée que l'intensité lumineuse émise par un centre actif soit complètement absorbée par le brome libre lorsque le gaz de cavitation est l'argon. Dès lors la vitesse spécifique de la réaction (17) s'écrit :

$$\frac{d\,(Br)}{dt} = k_{17}\,\varepsilon I_0\,(Br_2)$$

et on tire des équations (I) (II) et (III) ainsi modifiées :

$$\frac{d\,(Br_3^-)}{dt} = K\,(\varepsilon I_0)^{1/2}\,(Br_3^-)^{1/2}. \quad (E_2')$$

Cette relation exprime que pour certaines grandeurs thermodynamiques définissant l'état de la solution la réaction est d'ordre 1/2 par rapport au produit Br_3^- ce qui correspond mieux à nos résultats expérimentaux.

Les relations du type (E_2) laissent subsister une indétermination sur le rôle des composantes de la constante de vitesse apparente K : les concentrations initiales et en sel, et en oxygène. La constante de vitesse apparente K dépend en premier lieu de la concentration en ions Br^-. On peut d'abord chercher à tirer quelques renseignements qualitatifs de l'expression de la composante de K :

$$f\,(Br^-) = \frac{k_{19}\,(Br^-)^5}{k_{20} + k_{19}\,(Br^-)^4} = \frac{(Br^-)}{\dfrac{k_{20}}{k_{19}\,(Br^-)^4} + 1}.$$

On remarque que lorsque (Br^-) augmente, $f\,(Br^-)$ est une valeur asymptotique à (Br^-) et que lorsque (Br^-) devient très petit, $f\,(Br^-)$ est équivalent à $(Br^-)^5$. Par ailleurs l'expérience montre que la vitesse de formation du complexe (Br_3^-) croît avec la concentration

initiale en sel. L'étude sommaire de $f(Br^-)$ et les renseignements qui se dégagent de l'examen des résultats expérimentaux conduisent à exprimer que la constante de vitesse apparente varie linéairement en fonction de $(Br^-)^n$, n étant un nombre variable qui décroît lorsque (Br^-) augmente. En modifiant les concentrations initiales on peut préciser les valeurs de n.

Les résultats expérimentaux relatifs aux solutions $pH = 1,5$ ont été consignés dans le tableau IX. Ils donnent les valeurs de (Br_3^-) mesurées en présence de $(KBr) = M$. Les valeurs calculées (tableau XIII) de β :

$$\beta = \frac{(Br_3^-)}{(Br_2) + (Br_3^-)}$$

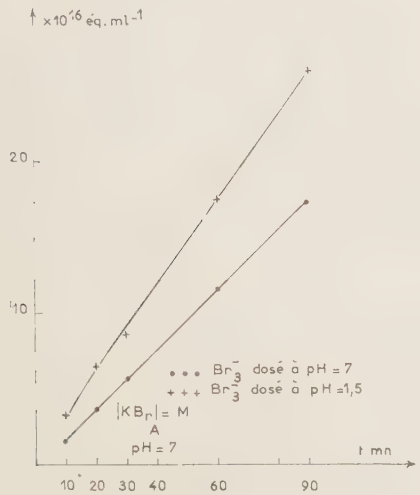

FIG. 19.

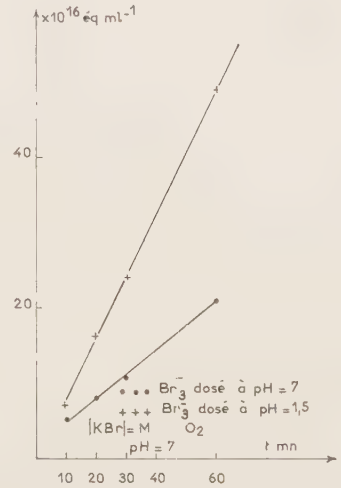

FIG. 20.

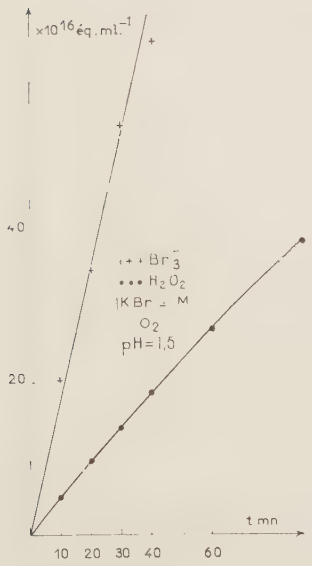

FIG. 21.

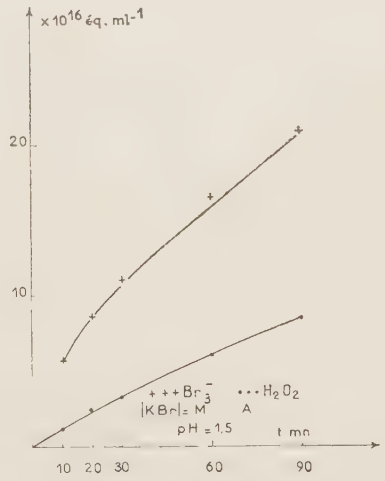

FIG. 22.

Action des U. S. sur les solutions de bromure de potassium | KBr | = M. Étude cinétique du rendement de formation de H_2O_2 et du brome de degré d'oxydation 0, + 1 et 0, + 1 + 5.

A pH = 7 : FIG. 19. — *En présence d'argon.* FIG. 20. — *En présence d'oxygène.*

A pH = 1,5 : FIG. 21. — *En présence d'oxygène.* FIG. 22. — *En présence d'argon.*

TABLEAU XIV

(Br^-)	$(Br^-)^{2/3}$	$(Br^-)^{1/3}$	$U(Br_3^-)_{O_2}$	$U(Br_3^-)_A$
10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	0,009	0,001
2.10^{-3}	$1,58.10^{-2}$	$1,25.10^{-1}$	0,024	0,002
5.10^{-3}	$2,92.10^{-2}$	$1,70.10^{-1}$	0,073	0,007
10^{-2}	$4,64.10^{-2}$	$2,15.10^{-1}$	0,18	0,021
2.10^{-2}	$7,37.10^{-2}$	$2,71.10^{-1}$	0,44	0,040
5.10^{-2}	$1,36.10^{-1}$	$3,68.10^{-1}$	0,75	0,12
10^{-1}	$2,16.10^{-1}$	$4,64.10^{-1}$	1,09	0,199
2.10^{-1}	$3,42.10^{-1}$	$5,85.10^{-1}$	1,62	0,31
5.10^{-1}	$6,30.10^{-1}$	$7,94.10^{-1}$	2,11	0,49
1	1	1	2,56	0,51
2	1,59	1,259	3,24	0,466
3	2,08	1,442	4,32	0,357

pour les différentes concentrations du bromure de potassium permettent de préciser la concentration du complexe Br_3^- présent dans chaque solution exposés aux ultrasons. J'ai rassemblé ces valeurs dans le tableau XIV ainsi que celles de $(Br^-)^{2/3}$ et $(Br^-)^{1/3}$ pour essayer de préciser la relation qui lie la vitesse de formation de (Br_3^-) à la concentration en sel. Si on porte en ordonnées les valeurs de $U(Br_3^-)$ et en abscisses celles de $(Br^-)^{1/3}$ on remarque que les points s'alignent correctement sur une droite si la concentration en bromure est supérieure à 10^{-2} M sous oxygène, si elle est comprise entre 10^{-2} M et 5.10^{-1} M sous argon (fig. 26, 27). Pour ces domaines de variation on peut considérer que la constante de vitesse apparente varie linéairement en fonction de $(Br^-)^{1/3}$.

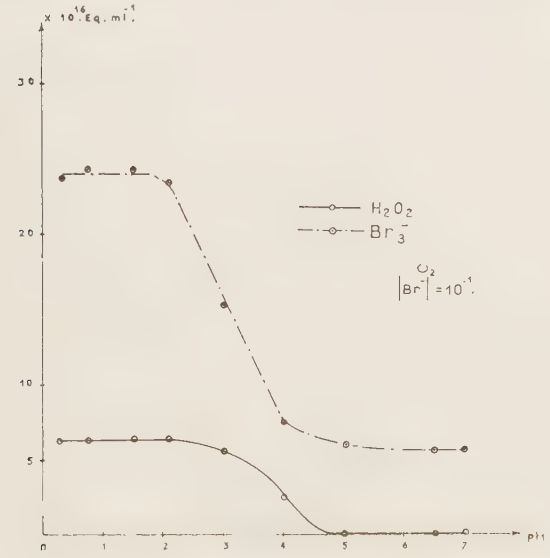

FIG. 23.

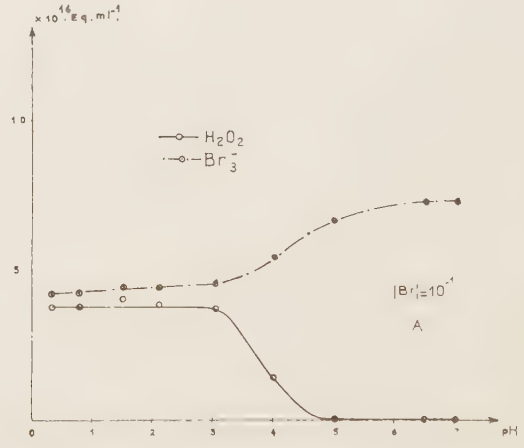

FIG. 24.

Solution de bromure de potassium $|KBr| = \frac{M}{10}$. Action des U. S. sur les solutions d'acidité croissante pour une dose d'énergie de $3\,000 \times 10^{18}$ eV.ml^{-1}.

FIG. 23. — *Sous oxygène.*

FIG. 24. — *Sous argon.*

Le tableau XIV et les figures 28 et 29 semblent montrer que pour les concentrations initiales en sel inférieures à 10^{-2} M, la constante de vitesse observée K varie linéairement en fonction de (Br^-).

Lorsque la solution est saturée initialement d'oxygène ou d'un mélange tel que argon oxygène, on peut considérer que la concentration en O_2 à l'instant t est indépendante de la concentration initiale. Soit par exemple $(O_2)_0$, la concentration en gaz du liquide au repos, au sens de la loi de Henry. Cette valeur a une influence déterminante sur le rendement en produits sonolytiques, puisqu'elle conditionne le nombre de bulles qui prennent naissance aux ventres de pression. Mais d'un autre point de vue, c'est la valeur (O_2) de la concentration du gaz au voisinage de la bulle qui intervient dans l'expression (E_2) de la vitesse de formation du complexe Br_3^-. Si P est la pression statique au-dessus du liquide, on a à l'intant t, une pression au sein du liquide et aux ventres de pression qui peut être représentée par :

$$P - \Delta P \sin \omega t.$$

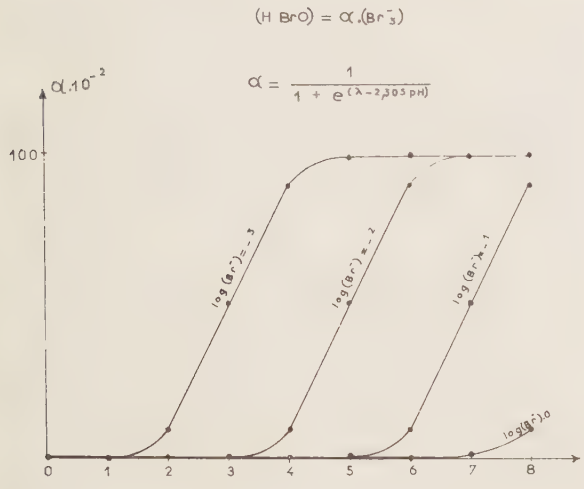

FIG. 25.

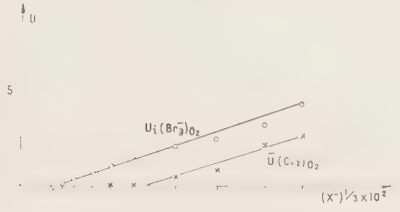

FIG. 26.

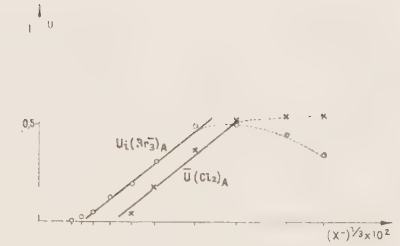

FIG. 27.

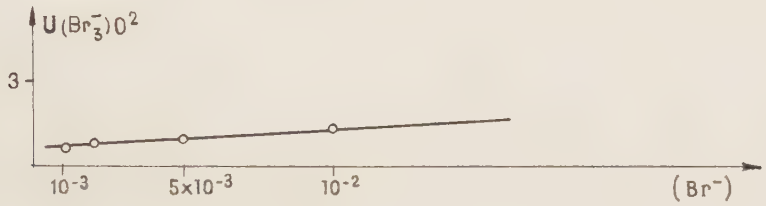

FIG. 28.

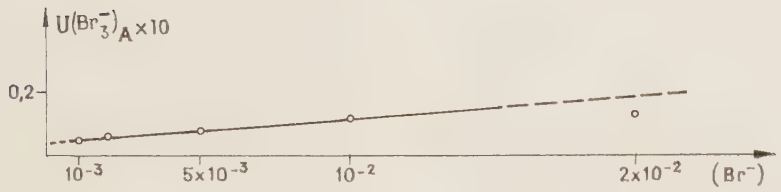

FIG. 29.

Dismutation du brome de valence o dans les solutions de bromure de potassium d'activité 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1.

FIG. 25. — *Variation du coefficient de dismutation du brome en fonction du* pH.

Action des U. S. sur les solutions de bromure de potassium ou de chlorure de potassium. Taux de formation de l'halogène.

1° En fonction de la concentration à la puissance $\frac{1}{3}$, 10^{-2} M $< |X^-| \leqslant 3$ M.

FIG. 26. — *Sous oxygène.* FIG. 27. — *Sous argon.*

2° En fonction de (Br^-) : 10^{-3} M $\leqslant (Br) \leqslant 10^{-2}$ M.

FIG. 28. — *Sous oxygène.* FIG. 29. — *Sous argon.*

Puisque la pression aux ventres de pression oscille autour de P, la concentration en gaz en un point au voisinage de la bulle varie en fonction du temps. Soit (O_2) sa valeur moyenne (qui peut être supérieure à $(O_2)_0$) correspondant à une période. C'est cette valeur (O_2) de la concentration en oxygène qui doit intervenir dans le mécanisme de la réaction (18) :

$$Br^* + O_2 = BrO_2 \qquad (18)$$

concentration que l'on peut considérer comme constante dans le liquide cavitant sous oxygène.

Selon le schéma cinétique établi au chapitre II, l'expression du rendement mesuré en oxygène, dans l'eau pure cavitant sous argon exempt initialement d'oxygène est une expression linéaire :

$$U(O_2) = u_{OH} + u_{HO_2} - u_{H^\cdot} \qquad (D)$$

Mais on manque de renseignements sur la production d'oxygène dans les solutions d'halogénures (KI, KBr, KCl) exposées aux ultrasons sous argon. Cependant la valeur de (O_2) à considérer ici correspond à la concentration en oxygène provenant de la décomposition de l'eau, concentration qui peut être localement importante. Il est cependant difficile de décider dans ces conditions expérimentales si la réaction est encore d'ordre 0 par rapport au réactif oxygène, c'est-à-dire si elle est indépendante de la concentration en oxygène restant à transformer. De toute façon la constante de vitesse apparente K dépend de cette valeur de (O_2) comme le montre sans ambiguïté la comparaison des résultats expérimentaux $U(I_3^-)_A$ et $U(I_3^-)_{A,O_2}$. En résumé, une formule probable ou possible qui pourrait être proposée comme expression de la constante de vitesse observée K serait :

$$K_{O_2} = k\,(Br^-)^n\,(O_2) \qquad \frac{1}{3} \leqslant n \leqslant 1$$
$$K_A = k\,(Br^-)^n\,(O_2)^p \qquad p \leqslant 1.$$

Solutions neutres. — Les résultats expérimentaux relatifs aux solutions neutres sont énumérés dans les tableaux VII et VIII. Ils indiquent la quantité de brome dosée en présence de KBr = M, soit $pH = 7$, soit $pH = 1{,}5$. Le premier dosage renseigne sur la concentration en brome de degré d'oxydation 0, + 1, le second sur la concentration en brome de degré d'oxydation 0, + 1, et éventuellement + 5. Or, précisément, les divergences entre les deux mesures sont assez importantes pour que l'on puisse considérer qu'il se forme des acides hypobromeux et bromique.

On n'observe pas la production simultanée d'eau oxygénée et de brome dans les solutions neutres aux faibles concentrations de bromure de potassium. Mais, dans ce cas, le coefficient de dismutation de l'halogène $\alpha = \dfrac{(HBrO)}{(Br_2)}$ est voisin de 1, et le brome de degré d'oxydation + 1 disparaît à la suite d'interaction avec l'eau oxygénée :

$$BrO^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + Br^-.$$

Lorsque la concentration en brome, ou plutôt en acide hypobromeux, devient supérieure à celle en eau oxygénée, la présence du brome peut être décelée. En fait, si z représente le nombre de molécules d'eau oxygénée disparues, la production de l'halogène est :

$$(Br_3^-) \text{ dosé} + z.$$

Cependant, le traitement des solutions neutres ne permet apparemment qu'une étude qualitative : il est difficile de connaître la quantité de brome, et ce qui n'est pas exclu, la quantité d'acide hypobromeux soumis à la photolyse (65, *b*) et de chercher dans ces conditions expérimentales une justification de l'expression (E_2).

Incidence de la photolyse du brome sur la formation d'eau oxygénée. — La réaction de départ (22) initiée par les radicaux Br provenant de la photolyse du brome :

$$H_2O_2 + Br \rightarrow H^+ + Br^- + HO_2 \qquad (22)$$

et qui serait suivie de (23) et (7′) :

$$HO_2 + Br \rightarrow Br^- + H^+ + O_2 \qquad (23)$$
$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2. \qquad (7')$$

correspond à une diminution d'énergie libre $\Delta F_0 = -9{,}8$. Cependant, les résultats expérimentaux dans les solutions de $pH = 1{,}5$ (fig. 21, 22) sont encore exprimés convenablement par une relation du type H_1. Pour une intensité d'énergie ultrasonore constante, on peut écrire :

$$(H_2O_2) = U.t - \frac{kt^2}{2!} + \frac{k^2t^3}{3!} - \ldots \qquad (H_2)$$
$$k = k_1.(Br^-) + k_2\,(H^+)\,(Br^-) \qquad k_1 = 2{,}3.10^{-5}$$
$$k_2 = 1{,}40.10^{-2} \text{ à } 25°.$$

U constante de vitesse de formation de l'eau oxygénée dans les solutions de bromure, pour une intensité d'énergie U. S. constante.

La valeur de U est fortement influencée par la concentration du sel, ou plutôt par la présence du brome. Lorsque le traitement se fait sous argon, le rendement horaire de formation diminue dès que la concentration en halogénure et en halogène devient importante. Le brome et l'iode apparaissent comme des inhibiteurs physiques de la cavitation surtout en l'absence oxygène.

L'étude expérimentale du traitement par les U. S. de l'eau en présence des ions Br^- conduit aux résultats suivants :

1° l'oxydation de l'anion Br^- peut être considérée comme le résultat d'une activation des ions Br^- solvatés par absorption d'un photon ultraviolet et d'un effet prédominant de photosensibilisation du brome libre, induit par la lumière de Frentzel-Schultes. La vitesse de formation du complexe Br_3^- dans les solutions acides cavitant sous oxygène est d'ordre 0 par rapport au brome, et la constante de vitesse observée varie linéairement avec (Br^-) aux faibles concentrations et $(Br^-)^{1/3}$ aux moyennes et aux fortes concentrations ;

2° la constante de vitesse de formation de l'eau oxygénée paraît influencée par la présence des ions Br^- et de l'halogène.

CHAPITRE V

SONOLYSE DE L'EAU EN PRÉSENCE DES IONS Cl^-

Flosdorf et ses collaborateurs (71) ont mis en évidence l'oxydation de chlorure alcalin, Frensdorff et Clark (52, *d*) ont signalé la formation d'eau oxygénée, dans les solutions de chlorure de potassium, par irradiation aux rayonnements ultrasonores. Donc le chlorure de potassium n'est pas un corps inerte à l'action des ultrasons et il était intéressant d'effectuer une étude systématique de l'influence des ions chlore dans un domaine de concentration aussi vaste que possible, sur la décomposition sonolytique de l'eau, en présence respective d'oxygène et d'argon.

A. — Résultats expérimentaux

Influence de la concentration dans les solutions de KCl soumis à l'oxydation provoquée par les ultrasons

1° **Solutions neutres.** — Les courbes des figures 30 et 31 représentent, en fonction du log de la concentration C en ions Cl^-, le taux de formation de chlore ou d'eau oxygénée après 30 minutes de traitement. La production finale d'eau oxygénée est d'abord pratiquement indépendante de C, puis varie brusquement pour $C \geqslant 10^{-1}$ M. Sous argon, elle diminue de 80 p. 100 pour $C \geqslant 2$ M, tandis que celle de chlore peut être décelée, mais en quantité infime. Le tableau XV indique le rendement relatif moyen $\bar{U}$, c'est-à-dire, le taux de production du chlore ou de l'eau oxygénée dans les solutions de l'halogénure, rapporté aux taux de production de l'eau oxygénée dans l'eau pure sous oxygène à *p*H voisin de 6,5. Le coefficient de dismutation du chlore dans les solutions de KCl, $\alpha = \frac{(HClO)}{(Cl_2)}$ se trouve figuré dans le même tableau pour les différentes valeurs de C.

TABLEAU XV

Sonolyse de solutions de KCl *pour une intensité d'énergie de* $9\,700 \times 10^{18}$ $eV.ml^{-1}.h^{-1}$. *Rendements relatifs moyens* $\bar{U}$ *correspondant à 30 minutes de traitement, solutions neutres.*

Molarité	$\bar{U}(H_2O_2)_A$	$\bar{U}(Cl_2)_A$	$\bar{U}(H_2O_2)_{O_2}$	$\bar{U}(Cl_2)_{O_2}$	α en p. 100
0	0,77	0	1	0	
10^{-3}	0,77	0	1	0	99,9
2.10^{-3}	0,78	0	0,90	0	99,9
5.10^{-3}	0,75	0	0,95	0	99,9
10^{-2}	0,78	0	0,90	0	99,9
2.10^{-2}	0,70	0	0,95	0	99,9
5.10^{-2}	0,77	0	1	0	99,9
10^{-1}	0,77	0	1	0	99,9
2.10^{-1}	0,53	0	0,95	0	99,8
5.10^{-1}	0,30	0	0,83	0	99,6
1	0,20	0	0,61	0	99,4
2	0,17	0,01	0,50	0	98,8
3	0,15	0,05	0,38	0	98,3

2° **à** $pH = 1,5$. — Lorsque le *p*H des solutions de KCl est abaissé à 1,5, les changements observés sont les suivants : aux faibles concentrations en KCl, la production finale d'eau oxygénée est plus faible qu'en milieu neutre. Aux fortes concentrations, elle ne s'annule pas en présence d'argon (fig. 32) en présence d'oxygène, elle passe par un léger minimum (fig. 33). En présence de l'un ou l'autre gaz, la production finale de chlore peut être mesurée pour $C \geqslant 10^{-1}$ M. Elle croît très rapidement avec la concentration C en présence d'oxygène, tandis qu'en présence d'argon elle conserve une valeur limitée pour $C \geqslant$ M.

Les rendements relatifs $\bar{U}$ figurés dans le tableau XVI montrent l'incidence du *p*H sur la production finale de chlore et d'eau oxygénée.

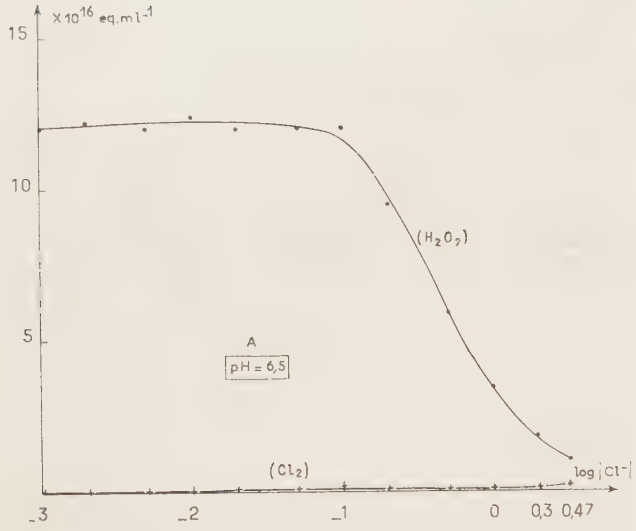

FIG. 30.

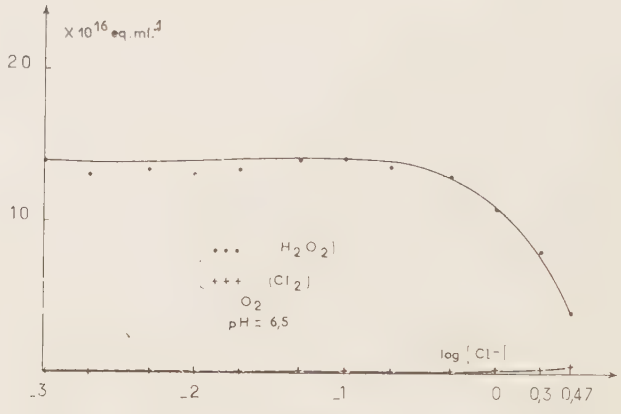

FIG. 31.

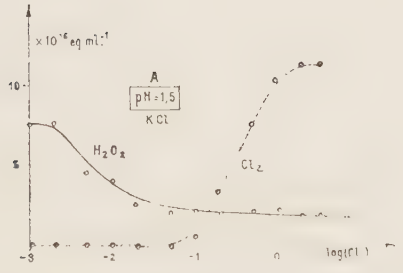

FIG. 32.

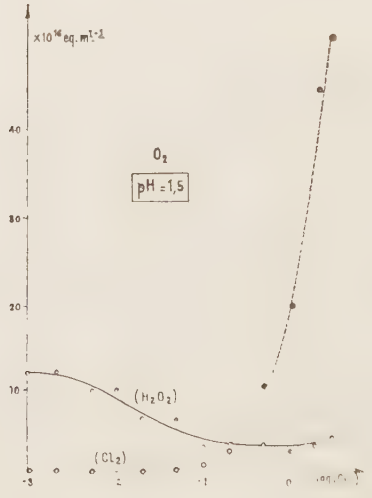

FIG. 33.

Action des U. S. sur les solutions de chlorure de potassium. Influence de la concentration en sel. Quantités de chlore et d'eau oxygénée formée pour une dose d'énergie de 4 875 × 10^{18} eV.ml^{-1}.

A p*H* = *6,5* : FIG. 30. — *Sous argon.* FIG. 31. — *Sous oxygène.*

A p*H* = *1,5* : FIG. 32. — *Sous argon.* FIG. 33. — *Sous oxygène.*

TABLEAU XVI

Sonolyse de solutions de KCl *pour une intensité d'énergie de* $9\,700 \times 10^{18}$ $eV.ml^{-1}.h^{-1}$. *Rendements relatifs moyens* $\overline{U}$ *correspondant à 30 minutes de traitement, solutions de* $pH = 1{,}5$.

Molarité	$\overline{U}(H_2O_2)_A$	$\overline{U}(Cl_2)_A$	$\overline{U}(H_2O_2)_{O_2}$	$\overline{U}(Cl_2)_{O_2}$	α en p. 100
0	0,67		0,93		
10^{-3}	0,38	0	0,66	0	51
2.10^{-3}	0,38	0	0,66	0	34
5.10^{-3}	0,23	0	0,50	0	17
10^{-2}	0,20	0	0,50	0	10
2.10^{-2}	0,13	0	0,33	0	
5.10^{-2}	0,11	0	0,31	0	2,4
10^{-1}	0,11	0,03	0,16	0,04	1,3
2.10^{-1}	0,10	0,17	0,16	0,12	0,7
5.10^{-1}	0,11	0,37	0,16	0,51	0,3
1	0,11	0,51	0,13	0,99	0,16
2	0,09	0,55	0,16	2,24	0,086
3	0,09	0,55	0,20	2,6	0,058

Étude cinétique dans les solutions de KCl de concentration M

L'étude cinétique de la sonolyse de l'eau en présence de Cl^- est compliquée par suite des interactions entre l'eau oxygénée d'une part et le chlore de degré d'oxydation + 1 en milieu neutre, et 0 et + 4 en milieu acide, tableau XVII.

TABLEAU XVII

Rendements relatifs moyens $\overline{U}$ *dans les solutions de* KCl = M.

Temps en minutes	$\overline{U}(H_2O_2)_A$	$\overline{U}(Cl_2)_A$	$\overline{U}(H_2O_2)_{O_2}$	$\overline{U}(Cl_2)_{O_2}$	$\alpha = \frac{(HClO)}{(Cl_2)}$ en p. 100
			A $pH = 6{,}5$		
10	0,22	0,17	0,58	0,19	99,9
20	0,22	0,01	0,58	0,08	99,9
30	0,20	0	0,59	0	99,9
60	0,12	0	0,56	0	99,9
90	0,09	0	0,55	0	99,9
120	0,07	0	0,55	0	99,9
			A $pH = 1{,}5$		
10	0,16	1,0	0,44	2	0,16
20	0,16	0,72	0,28	1,35	0,16
30	0,11	0,51	0,16	0,99	0,16
60	0,12	0,36	0,03	0,59	0,16
90	0,13	0,29	0,01	0,39	0,16
120	0,11	0,23	0,03	0,29	0,16

a) En milieu neutre, on observe que sous argon (fig. 34), le chlore formé a disparu totalement après 30 minutes d'ultrasonation tandis que la production finale d'eau oxygénée tend vers un état stationnaire. Sous oxygène (fig. 35), le chlore formé, est encore totalement réduit après 30 minutes de traitement mais la production finale d'eau oxygénée varie à peu près linéairement avec le temps.

b) Lorsque le *p*H de la solution est abaissé à 1,5, les interactions ont lieu entre l'eau oxygénée et le chlore de degré d'oxydation 0. Le résultat final est que sous argon, le rendement chlore varie à peu près linéairement avec le temps mais avec 2 pentes différentes (fig. 36). Sous oxygène (fig. 37), la production finale de H_2O_2 tend vers zéro et celle de chlore vers un état stationnaire correspondant à 26×10^{16} éq.$ml^{-1}.h^{-1}$.

Influence du cathion

L'étude du traitement cinétique de solutions de chlorure d'ammonium par les ultrasons a été entreprise dans le but d'étudier la loi de formation d'eau oxygénée par sonolyse de l'eau en présence des ions Cl^-. Chapin (72) puis Metcalf et Soper (73) ont montré que dans les solutions de sel ammoniacal de *p*H compris entre 3 et 5, l'acide hypochloreux donne lieu à la formation d'un mélange de monochloramine et de dichloramine. En soumettant aux U. S. des solutions non plus de KCl mais de NH_4Cl initialement neutre, le chlore qui peut se former se trouve engagé dans les équilibres :

$$NH_3 + OCl^- \rightleftarrows NH_2Cl + OH^-$$
$$NH_2Cl + H^+ + NH_3 \rightleftarrows NHCl_2 + NH_4^+$$
$$K = \frac{(NH_3)(OCl^-)}{(NH_2Cl)(OH^-)} = 1{,}6 \times 10^{-3} \text{ à } 15°. \qquad (73)$$

On peut ainsi protéger de sa destruction par l'halogène, l'eau oxygénée qui se forme par sonolyse de l'eau en présence des ions Cl^-.

La chloramine déplace l'iode de l'acide iodhydrique ou des iodures : en dosant les produits d'oxydation par iodométrie on titre donc l'eau oxygénée et la totalité du chlore présent dans la solution ultrasonnée, sous forme de chlore libre, d'hypochlorite ou de chloramine. D'autre part, l'eau oxygénée est dosée par colorimétrie du complexe titanique. On peut ainsi par différence connaître une valeur du rendement en chlore.

Je vais indiquer les résultats expérimentaux d'une étude cinétique. Ils sont consignés dans le tableau XVIII. Suivant ces résultats, le rendement de formation sous oxygène, d'eau oxygénée ou de chlore, dans les solutions initialement neutres, de concentration M, varie proportionnellement au temps (fig. 38). Sous argon, les courbes (H_2O_2) (t) et (Cl_2) (t) (fig. 39) ont une allure parabolique.

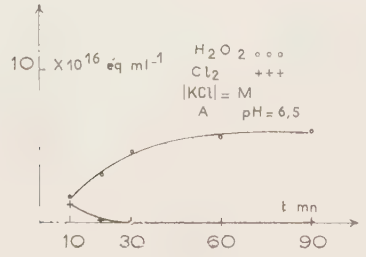

FIG. 34.

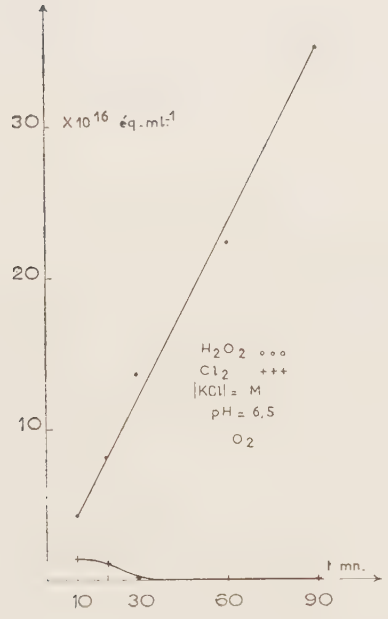

FIG. 35.

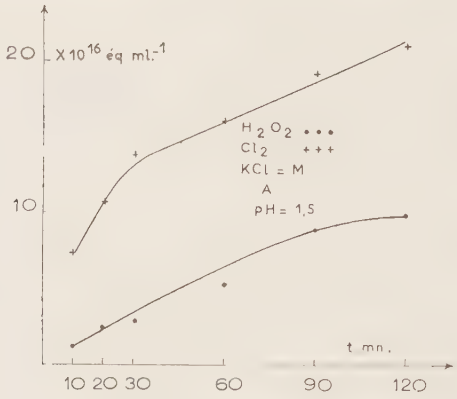

FIG. 36.

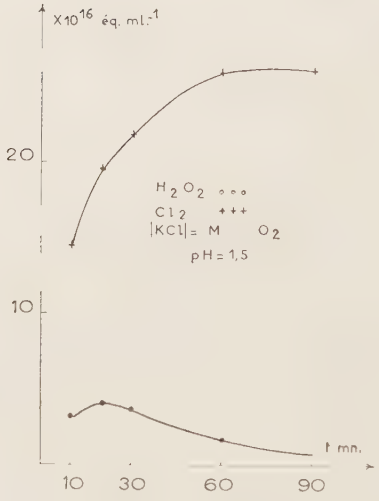

FIG. 37.

Action des U. S. sur les solutions de chlorure de potassium (KCl) = M.
Étude cinétique du rendement de formation de Cl_2 et de H_2O_2.

A pH = 7 : FIG. 34. — *Sous argon.* FIG. 35. — *Sous oxygène.*

A pH = 1,5 : FIG. 36. — *Sous argon.* FIG. 37. — *Sous oxygène.*

TABLEAU XVIII. — *Sonolyse de solutions neutres de* NH_4Cl *pour une intensité d'énergie de 9 600* $\times$ 10^{18} *eV . ml*$^{-1}$ *. h*$^{-1}$.

(NH_4Cl = 2M)

Temps en minutes	$U(Cl_2+H_2O_2)_{O_2}$	$U(H_2O_2)_{O_2}$	$U(Cl_2)_{O_2}$	α en p. 100
10	2,02	1	1,02	50
20	2,08	1	1,08	50
30	1,83	1,01	0,82	50
60	1,74	1	0,74	50
90	1,76	0,98	0,78	50

(NH_4Cl = M)

Temps en minutes	$U(Cl_2+H_2O_2)_A$	$U(H_2O_2)_A$	$U(Cl_2)_A$	α en p. 100
10	1,08	0,63	0,45	66
20	0,92	0,50	0,42	66
30	0,72	0,41	0,31	66
60	0,52	0,32	0,20	66
90	0,42	0,28	0,29	66

Il est intéressant de noter ici que l'on n'a pu déceler la présence d'acide nitreux dans l'eau pure traitée en présence d'un mélange O_2, NH_3 ou A, NH_3. Par contre, les solutions de chlorure d'ammonium qui sont insensibles au réactif de Griess avant le traitement ultrasonore contiennent HNO_2 après ultrasonation en présence soit d'oxygène soit d'argon.

Effet de l'acidité croissante due à l'addition de H_2SO_4

Les courbes (40) et (41) résument l'effet du pH variant de 6,5 à 0,3 dans les solutions de $(Cl^-) = M$. Les rendements relatifs $\bar{U}$ résumés dans le tableau XIX montrent que la production finale de chlore, après 30 minutes de sonolyse, est nulle dès que le coefficient de dismutation du chlore dans la solution est important. On peut remarquer que l'oxydation de Cl^- par les produits actifs résultant de la sonolyse de l'eau paraît fortement influencée par le pH du milieu.

TABLEAU XIX

Sonolyse de KCl = M *pour une intensité d'énergie de* $9\,700 \times 10^{12}$ $eV.ml^{-1}.h^{-1}$. *Rendements relatifs* $\bar{U}$ *correspondant à 30 minutes de traitement.*

pH	$\bar{U}(H_2O_2)_A$	$\bar{U}(Cl_2)_A$	$\bar{U}(H_2O_2)_{O_2}$	$\bar{U}(Cl_2)_{O_2}$	α en p. 100
0	0,07	0,58	0,07	1,05	0,005
0,3	0,09	0,63	0,11	1,02	0,01
0,75	0,11	0,63	0,11	1	0,03
1,5	0,13	0,51	0,17	0,99	0,16
2	0,13	0,56	0,17	0,65	0,54
3	0,13	0,20	0,30	0,18	4,9
4	0,18	0,02	0,45	0	34
5	0,20	0	0,50	0	84
6,5	0,20	0	0,61	0	99,3

B. — Données thermodynamique et électrochimique nécessaires à la discussion des résultats expérimentaux

Les solutions de chlorure de potassium exposées aux ultrasons en présence d'oxygène ou d'argon contiennent généralement du chlore et de l'eau oxygénée en sorte que pendant le temps d'ultrasonation les solutions sont le siège de réactions thermiques dues aux produits formés. Il est commode de rappeler avant la discussion, certains équilibres observés.

Résultats concernant les équilibres de dismutation du chlore dans les solutions de KCl

L'étude de l'électrochimie du chlore est analogue à celle du brome. Les différences sont dues principalement à ce que son électronégativité et son potentiel normal d'oxydation sont supérieurs à ceux du brome.

1° En solution aqueuse, le chlore passe du degré d'oxydation 0 aux degrés — 1 et + 1 suivant l'équilibre :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + Cl^- + H^+$$

résultant des réactions :

$$Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^- \qquad (8)$$

$$E_8 = 1{,}3595 + 0{,}03 \log . \frac{(Cl_2)}{(Cl^-)^2}$$

$$2\,HClO + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows Cl_2 + 2\,H_2O. \qquad (9)$$

$$E_9 = 1{,}63 - 0{,}06\,pH + 0{,}03 \log . \frac{(HClO)^2}{(Cl_2)}.$$

Les équilibres redox (8) et (9) permettent de préciser le degré de dismutation a du chlore :

$$(HClO) = \alpha\,(Cl_2)$$

$$0{,}2705 = 0{,}06 \log . \frac{(Cl_2)}{(HClO)\,(H^+)\,(Cl^-)}$$

ou :

$$\log . \frac{1 - \alpha}{\alpha} = 4{,}50 - pH + \log\,(Cl^-)$$

soit en posant :

$$\lambda' = 2{,}303\,(4{,}50 + \log\,(Cl^-))$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + e^{(\lambda' - 2{,}303\,pH)}}.$$

Les valeurs de α pour les activités de (Cl^-) égales à 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} sont résumées sur la figure 42.

Le domaine d'existence du chlore est limité à $pH = pH_1$ tel que :

$$E_9 \geqslant E_8$$

soit :

$$1{,}3595 + 0{,}03 \log . \frac{(Cl_2)}{(Cl^-)^2} \leqslant 1{,}63 - 0{,}06\,pH_1 + 0{,}03 \log \frac{(HClO)^2}{(Cl_2)}$$

$$0{,}06\,pH_1 \leqslant 0{,}2705 + 0{,}06 \log \frac{(HClO)\,(Cl^-)}{(Cl_2)}$$

$$pH_1 \leqslant 4{,}50 + \log \frac{(HClO)\,(Cl^-)}{(Cl_2)}.$$

Le diagramme $E = f\,(pH)$ délimite le domaine d'existence du chlore. Il est plus exigu que celui du brome.

2° Lorsque le pH dépasse la valeur pH_1, le chlore est entièrement dismuté en Cl^- et HClO et la réaction (10) remplace (9) :

$$HClO + H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows Cl^- + H_2O \qquad (10)$$

$$E_{10} = E_{0,10} - 0{,}03\,pH + 0{,}03 \log . \frac{(HClO)}{(Cl^-)}$$

$$E_{10} = 1{,}49 - 0{,}03\,pH + 0{,}03 \log . \frac{(HClO)}{(Cl^-)}.$$

3° Au-delà de pH = 7,3 correspondant au pK d'ionisation de HClO, l'équilibre redox à considérer est :

$$Cl^- + 2\,(HO^-) \rightleftarrows ClO^- + H_2O + 2\,e^- \qquad (11)$$

$$E_{11} = E_{0,11} + 0{,}03 \log . \frac{(ClO^-)}{(Cl^-)(HO^-)^2}$$

$$E_{11} = E_{0,11} + 0{,}06\ pK - 0{,}06\ pH + 0{,}03 \log . \frac{(ClO^-)}{(Cl^-)}$$

pour pH = 14 :

$$E_{0,11} = 0{,}89$$

et :

$$E_{11} = 1{,}73 - 0{,}06\ pH + 0{,}03 \log . \frac{(ClO^-)}{(Cl^-)} .$$

4° Les solutions d'acide hypochloreux sont susceptibles de subir une dismutation en milieu alcalin ou très peu acide :

$$3\,ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2\,Cl^- . \qquad (12)$$

Dans la zone de pH des solutions ultrasonnées (pH $\leqslant 7$) il est cependant peu probable que le degré d'oxydation du chlore atteigne la valeur + 5.

Interaction entre l'eau oxygénée et le chlore dans les solutions de KCl

L'eau oxygénée peut donner avec le chlore un dégagement d'oxygène. Deux modalités d'oxydation sont possibles suivant le pH de la solution.

Pour un faible pH correspondant au domaine d'existence du chlore, on écrit :

$$Cl_2 + H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + Cl^- + HClO_2 \qquad (13)$$

$$HClO_2 \rightleftarrows H^+ + Cl^- + O_2 . \qquad (13')$$

Dès que le pH a dépassé la valeur pH$_1$ défini précédemment, le degré d'oxydation du chlore passe de la valeur 0 à la valeur + 1.

La réaction globale :

$$HClO + H_2O_2 \rightarrow Cl^- + H^+ + H_2O + O_2$$

peut formellement se décomposer suivant :

$$HClO + H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows Cl^- + H_2O \qquad E_0 = 1{,}49$$

$$H_2O_2 \rightleftarrows 2\,H^+ + O_2 + 2\,e^- \qquad E_0 = 0{,}682$$

on calcule comme valeur de la constante d'équilibre :

$$k = \frac{(Cl^-)(H^+)}{(HClO)(H_2O_2)} = 8{,}57 . 10^{26}$$

on peut encore calculer la constante d'équilibre de la réaction :

$$2\,ClO_2 + H_2O_2 \rightleftarrows 2\,HClO_2 + O_2 .$$

Si on adopte comme valeur du potentiel normal d'oxydoréduction $E_0 = 1{,}275$ correspondant à l'équilibre :

$$ClO_2 + H^+ + e^- \rightleftarrows HClO_2$$

on obtient :

$$k = \frac{(HClO_2)^2}{(ClO_2)^2(H_2O_2)} = 5{,}8 . 10^{19} .$$

C. — Discussion

Expressions des rendements respectifs de formation de l'eau oxygénée et du chlore dans les solutions de chlorure de potassium exposées aux ultrasons

Sworski (74) a procédé à la radiolyse de solutions de chlorure de potassium à différents pH : l'action des ions Cl^- ne serait possible qu'en milieu acide suivant le mécanisme :

$$Cl^- + OH + H^+ \rightarrow Cl + H_2O .$$

A. Koulkes (75) a trouvé également, que l'influence des ions Cl^- dans la radiolyse de l'eau, est plus accentuée en milieu acide, mais persiste toutefois jusqu'à pH = 13,3. Elle conclut avec Sworski à une interaction dans les grappes d'ionisation entre les radicaux OH et les ions Cl^- à partir de la plus faible concentration utilisée, soit 10^{-3} M. D'après M. Burton et K. Kurien (76) les ions Br^- sont cependant plus efficaces que les ions Cl^- : la vitesse absolue de la réaction de Cl^- avec OH est $4 . 10^{19}$ l.mol^{-1}.sec^{-1} et celle de Br $1{,}6 \times 10^{10}$ l.mol^{-1}.sec^{-1}.

De plus suivant les résultats observés en l'absence d'air (75) les précurseurs de l'hydrogène moléculaire ne sont pas détruits dans les « grappes d'ionisation » et les atomes de chlore et les radicaux H ne réagissent qu'après leur diffusion.

Toujours par analogie avec les mécanismes admis dans l'étude de la radiolyse des solutions de chlorure de potassium, l'étude de l'influence des ions Cl^- sur la formation sonolytique de l'eau oxygénée conduit à considérer les réactions :

$$Cl^- + OH \rightarrow Cl + OH^- \qquad (10)$$

$$Cl + H_2O_2 \rightarrow Cl^- + H^+ + HO_2 \qquad (11)$$

$$Cl + HO_2 \rightarrow Cl^- + H^+ + O_2 . \qquad (12)$$

Le système de ces réactions, qui ne fait intervenir que l'effet indirect conduit, comme nous l'avons vu, lorsque le soluté est Br^-, à une expression du type (F_2), des rendements mesurés en eau oxygénée :

$$2\,H(U_2O_2) = 2\,u_{H_2O_2} + u_{HO_2} - u_{OH} . \qquad (F_3)$$

Alors que cette expression fait apparaître des contradictions dans l'examen des résultats obtenus dans les

solutions même diluées de bromure de potassium, elle permet de rendre compte des effets observés dans les solutions neutres de faible concentration en ions chlore.

Elles sont cependant en défaut dès que la concentration dépasse 10^{-1} M et on doit supposer alors l'intervention d'un deuxième effet physico-chimique.

On observe la sonoluminescence dans les solutions de chlorure de potassium (77) contenant de l'oxygène ou de l'argon dissous. Je vais alors supposer, comme dans l'analyse des effets suscités dans les solutions d'iodure ou de bromure de potassium cavitant soit sous oxygène, soit sous argon, qu'une explication des phénomènes d'oxydation des ions Cl^- peut procéder du mécanisme de la photosensibilisation par illumination pulsée du chlore induit par effet photochimique (activation des ions Cl^- solvatés par absorption d'un photon ultraviolet (60')).

On sait que les impuretés du gaz de cavitation ont une influence déterminante sur la sonoluminescence et les changements chimiques (tous les deux vont de pair) induits par le rayonnement ultrasonore (7). Toute étude quantitative sur l'oxydation des halogénures provoquée par les U. S. est donc lourdement hypothéquée par l'imprécision des déterminations du nombre de molécules d'eau u_{-H_2O} et de l'intensité I_0 d'un centre actif, dès que l'oxydation des ions X^- fait apparaître des impuretés dans la phase gazeuse. C'est ainsi que les résultats obtenus dans les solutions de chlorures de potassium seront plus difficiles à interpréter que ceux qui sont observés dans les solutions d'iodure ou de bromure de potassium, car dans ce dernier cas l'halogène passe en partie ou même complètement à l'état de complexe X_3^-. Ainsi le problème de l'action inhibitrice du produit d'oxydation Cl_2 va rendre particulièrement malaisé l'examen critique des résultats de l'action chimique de l'effet Frentzel-Schultes, suivant les notions et les idées venues du domaine de la photochimie où l'intensité lumineuse considérée I_0 est constante. Une telle incertitude dans l'estimation des grandeurs I_0 et u_{-H_2O} lorsque la sonolyse de l'eau se fait en présence du chlorure de potassium, donc en présence du gaz électronégatif Cl_2, oblige à tenter un exposé déductif dans le cas idéal où les valeurs I_0 et u_{-H_2O}, donc U, seraient constantes et indépendantes de la composition de la phase gaz entre le début et la fin de l'essai, puis de comparer les équations qui découlent de ces hypothèses, aux résultats expérimentaux.

Admettons que la lumière hétérogène de l'effet Frentzel-Schultes de longueur d'onde $\lambda \leqslant 4\,785$ Å (68) provoque la dissociation de la molécule de chlore. Le système des réactions (10) (11) (12) qui traduit le rôle imparti à l'effet indirect sur le soluté sera complété par un processus tel que :

$$Cl_2 + \text{photon} \rightarrow Cl + Cl^* \qquad (17)$$
$$Cl^* + O_2 \rightarrow ClO_2 \qquad (18)$$
$$ClO_2 + 4\,Cl^- + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Cl_2 + Cl + 4\,OH^- \qquad (19)$$
$$ClO_2 \rightarrow Cl + O_2 \qquad (20)$$
$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2. \qquad (21)$$

De plus la valeur élevée de $\Delta F_{Cl} = 25{,}19$ (54) oblige à prendre en considération les réactions :

$$H_2O_2 + Cl \rightarrow HO_2 + Cl^- + H^+ \quad (22) \quad \Delta F = -\,21{,}97$$
$$HO_2 + Cl \rightarrow H^+ + Cl^- + O_2 \quad (23) \quad \Delta F = -\,59{,}54$$
$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (7') \quad \Delta F = -\,(37{,}47)$$

De l'état stationnaire qui s'établit sous l'action de la lumière les concentrations (HO_2), (Cl), (ClO_2) sont déterminées par les égalités :

$$\frac{d\,(HO_2)}{dt} = k_{22}x\,(Cl) - k_{23}\,(HO_2)\,(Cl) - k_{7'}\,(HO_2)^2 = 0$$

$$\frac{d\,(Cl)}{dt} = k_{17}\varepsilon I_0 y + k_{20}\,(ClO_2) + k_{19}\,(ClO_2)\,(Cl^-)^4 - k_{18}\,(Cl)\,(O_2) - k_{21}\,(Cl)^2 - k_{22}x\,(Cl) - k_{23}\,(HO_2)\,(Cl) = 0$$

$$\frac{d\,(ClO_2)}{dt} = k_{18}\,(Cl)\,(O_2) - k_{19}\,(ClO_2)\,(Cl^-)^4 - k_{20}\,(ClO_2) = 0$$

où :

$$x = (H_2O_2), \qquad y = (Cl_2).$$

Le coefficient d'extinction moléculaire du chlore pour les radiations visibles est faible. Suivant Fergusson et col. (78) on aurait $\varepsilon = 30$ mol^{-1}.cm^2 pour $\lambda = 3\,655$ Å. En conséquence la vitesse spécifique de la réaction (17) devrait s'écrire :

$$\frac{d\,(Cl)}{dt} = k_{17}\varepsilon I_0 y.$$

De ces égalités on déduit :

$$(ClO_2) = \frac{k_{18}\,(Cl)\,(O_2)}{k_{20} + k_{19}\,(Cl^-)^4}$$

$$(HO_2) = \frac{k_{23}\,(Cl)}{2\,k_{7'}}\left[-1 + \left(1 + \frac{4\,k_{22}k_{7'}x\,(Cl)}{k_{23}^2\,(Cl)^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right].$$

Si on admet que la réaction (7') est peu opérante

$$(HO_2) = \frac{k_{22}x}{k_{23}}$$

et la vitesse de formation du radical Cl s'écrit :

$$\frac{d\,(Cl)}{dt} = k_{17}\varepsilon I_0 y - 2\,k_{22}x\,(Cl) - k_{21}\,(Cl)^2 = 0$$

la concentration (Cl) est alors à chaque instant :

$$(Cl) = \frac{k_{22}x}{k_{21}}\left[-1 + \left(1 + \frac{k_{21}k_{17}\varepsilon I_0 y}{k_{22}^2 x^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right].$$

Pour une valeur de :

$$\frac{k_{21}k_{17}\varepsilon I_0 y}{k_{22}^2 x^2}$$

suffisamment petite, cette expression devient égale à :

$$(Cl) = \frac{k_{17}\varepsilon I_0 l}{2 k_{22} x}.$$

Le mécanisme à partir des constituants créés par la réaction photochimique primaire doit être complète par la réaction thermique :

$$Cl_2 + H_2O_2 \rightarrow 2\,Cl^- + 2\,H^+ + O_2 \qquad (24)$$

à laquelle correspond (79) la vitesse de la réaction :

$$-\frac{dx}{dt} = -\frac{dy}{dt} = k'_{24}\frac{xy}{(H^+)(Cl^-)} = k_{24}xy$$

$$k'_{24} = 10^4\ \text{mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1} \text{ à } 25^\circ\ \text{C}.$$

En faisant intervenir cette dernière réaction la vitesse globale de formation du chlore s'écrit successivement :

$$\frac{dy}{dt} = 2 k_{19}(ClO_2)(Cl^-)^4 - k_{24}xy$$

$$\frac{dy}{dt} = 2 k_{18}(O_2)(Cl) \frac{k_{19}(Cl^-)^4}{k_{20} + k_{19}(Cl^-)^4} - k_{21}xy$$

ou en posant :

$$K = k(O_2)\frac{k_{19}(Cl^-)^4}{k_{20} + k_{19}(Cl^-)^4}$$

$$\frac{dy}{dt} = K(Cl) - k_{24}xy. \qquad (I)$$

Si maintenant U représente la constante de vitesse de formation de l'eau oxygénée en présence des ions Cl^-, la vitesse globale de formation de H_2O_2 est définie par :

$$\frac{dx}{dt} = U - 2 k_{22} x (Cl) - k_{24}xy. \qquad (II)$$

Afin de rendre le schéma cinétique susceptible d'une vérification expérimentale, nous allons considérer le cas où l'effet thermique correspondant aux interactions entre le chlore et l'eau oxygénée n'a pas lieu de façon importante. Cette éventualité se produit lorsque le traitement des solutions neutres de chlorure a lieu en présence des ions NH_4^+ car dans ce cas le chlore, ou plutôt l'hypochlorite, se trouve engagé au fur et à mesure de sa formation dans la chloramine. L'équation (II) se trouve réduite alors à :

$$\frac{dx}{dt} = U - 2 k_{22} x (Cl). \qquad (II')$$

Or les résultats énumérés dans le tableau XVIII montrent clairement que sous oxygène la production d'eau oxygénée dans les solutions de NH_4Cl varie proportionnellement au temps. C'est donc que les réactions (22) (23) et (7') sont peu importantes, du moins sous oxygène. Mais il y a plus : le même tableau montre encore que dans les solutions neutres de NH_4Cl sous oxygène, la production de chlore, qui prend du reste différents degrés d'oxydation, varie linéairement avec le temps. Cela implique que la lumière de l'effet Frentzel-Schultes est dans ce cas complètement absorbée par l'halogène et que la vitesse spécifique de la réaction :

$$Cl_2 + \text{photon} = Cl + Cl^* \qquad (17)$$

doit s'écrire :

$$\frac{d(Cl^*)}{dt} = k_{17} I_0.$$

Dans cette alternative, on dispose désormais pour exprimer la vitesse de formation de l'atome Cl, de l'équation :

$$\frac{d(Cl)}{dt} = k_{17} I_0 + k_{20}(ClO_2) + k_{19}(ClO_2)(Cl^-)^4 - k_{18}(ClO_2) - k_{21}(Cl)^2$$

ou si l'on tient compte de la valeur :

$$\frac{d(ClO_2)}{dt} = 0$$

on obtient :

$$(ClO_2) = \sqrt{\frac{k_{17} I_0}{k_{21}}}$$

et les équations qui définissent la vitesse de formation du chlore ou de l'eau oxygénée dans les solutions de chlorure de potassium contenant O_2 dissous doivent s'écrire :

$$\frac{dy}{dt} = K_{O_2} I_0^{1/2} - k_{24}xy \qquad (E_3)$$

où :

$$K_{O_2} = k(O_2) \cdot \frac{k_{19}(Cl^-)^4}{k_{20} + k_{19}(Cl^-)^4}$$

et :

$$\frac{dx}{dt} = U_{O_2} - k_{24}xy. \qquad (H_3)$$

Il faut voir maintenant ce qui se passe lorsque le gaz de cavitation est l'argon. Les résultats du traitement de solutions de chlorure d'ammonium indiquent que la situation sous ce gaz est toutefois assez différente de celle résultant des expériences sous oxygène :

$$(H_2O_2)(t) \qquad \text{et} \qquad (Cl_2)(t)$$

sont plutôt des fonctions quadratiques du temps. Mais on sait déjà que des traces d'impuretés telles que CO_2, Cl_2, Br_2, NH_3 dans le cas de cavitation peuvent affecter suffisamment les propriétés du gaz de cavitation argon, pour modifier de façon importante le rendement de formation de l'eau oxygénée et de l'intensité de la sonoluminescence. Cet accident qui survient dès que les produits NH_2Cl ou $NHCl_2$ s'accumulent ne permet cependant pas d'interpréter de manière satisfaisante les particularités que l'on rencontre dans le traitement de l'halogénure sous argon. Suivant les mesures de D. Srinivassan et L. Holroyd (58, *h*), et plus récemment de B. Klarner et R. O. Prud'Homme (58, *i*), l'argon et l'oxygène provoquent dans le visible une émission dont

les intensités sont dans le rapport voisin de $\frac{130}{75}$; Il est donc plausible d'admettre que l'absorption de la lumière est incomplète lorsque la triboluminescence se produit avec l'argon. Il est cependant difficile de décider si les vitesses globales observées $\frac{dy}{dt}$ et $\frac{dx}{dt}$ sont réglées par la présence d'impuretés ou par le fait que la lumière émise lorsque le gaz de cavitation est l'argon est incomplètement absorbée.

Nous écrirons cependant que dans les solutions de chlorure d'ammonium les vitesses globales $\frac{dy}{dt}$ et $\frac{dx}{dt}$ correspondent respectivement aux équations :

$$\frac{dy}{dt} = K_A (\varepsilon I'_0)^{1/2} y^{1/2}$$
$$\frac{dx}{dt} = U_A.$$

Des aménagements évidents de ces deux équations sont à faire lorsque l'on étudie le traitement de solutions acides de chlorure de potassium. Dans ce cas l'halogène reste à l'état de chlore libre dans la solution et pour tenir compte de la réaction thermique :

$$Cl_2 + H_2O_2 \rightarrow 2\,Cl^- + 2\,H^+ + O_2. \qquad (24)$$

On devra écrire :

$$\frac{dy}{dt} = K_A (\varepsilon I'_0)^{1/2} y^{1/2} - k_{24} xy \qquad (E'_3)$$
$$\frac{dx}{dt} = U_A - k_{24} xy. \qquad (H'_3)$$

Application des expressions du type (E_3) et (H_3)

1° **Solutions acides.** — Les relations (E_3) et (E'_3) expriment que l'ordre de la réaction est d'ordre 0 par rapport au réactif Cl^-, ce qui correspond aux résultats expérimentaux observés aux moyennes et grandes concentrations en sel. Elles expriment encore que l'ordre de la réaction qui correspond à la photosensibilisation de l'halogène est 0 sous oxygène, 1/2 sous argon par rapport au chlore. C'est encore ce qui ressort des résultats expérimentaux (fig. 38 et 39) lorsque le chlore est engagé au fur et à mesure de sa formation dans la monochloramine ou la dichloramine.

La situation est tout à fait différente lorsque les ions Cl^- oxydés restent à l'état de chlore libre dans la solution. Dans ce cas les difficultés rencontrées sont en premier lieu l'incidence de la réaction thermique :

$$H_2O_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,Cl^- + O_2 \qquad (24)$$

sur la vitesse de formation du chlore et de l'eau oxygénée, en second lieu le problème de l'action inhibitrice du produit d'oxydation. On peut éviter la première difficulté en comparant les deux équations simultanées (E_3) et (H_3). On forme ainsi la combinaison intégrable.

$$\frac{dy}{dt} - \frac{dx}{dt} = (K_{O_2} I_0^{1/2} - U_{O_2})$$
$$y_{O_2} - x_{O_2} = (K_{O_2} I_0^{1/2} - U_{O_2})t \qquad (III)$$

Les valeurs $y_{O_2} - x_{O_2}$ sont consignées dans le tableau XX et figurées sur la figure 43. Contrairement à ce qui était attendu on observe que la partie ascendante de la courbe qui se rapporte aux valeurs $y_{O_2} - x_{O_2}$ n'est pas linéaire. Pour des intervalles de temps 10, 20, 30, 60 minutes, les valeurs moyennes de la pente sont respectivement 1,16, 0,77, 0,66, 0,40 : la valeur :

$$K_{O_2} I_0^{1/2} - U_{O_2}$$

TABLEAU XX

t minutes	y_{O_2} en 10^{16} éq.ml^{-1}	x_{O_2} en 10^{16} éq.ml^{-1}	$(y_{O_2} - x_{O_2})$ en 10^{16} éq.ml^{-1}
10	14,6	3	11,6
20	19,4	4	15,5
30	21,8	3,6	18,2
60	25,8	1,6	24,2
90	25,8	0,6	25,2
t minutes	y_A en 10^{16} éq.ml^{-1}	x_A en 10^{16} éq.ml^{-1}	$(y_A - x_A)$ en 10^{16} éq.ml^{-1}
10	7,4	1,2	6,2
20	10,8	2,4	8,4
30	13,8	2,8	11,0
60	16	5,2	10,8
90	19	8,8	10,2

que l'on considère comme constante ne l'est pas, même approximativement : elle décroît en même temps que s'accumule le chlore. Le rôle des impuretés dans le gaz de cavitation, connu depuis longtemps (7), incite à postuler que les valeurs I_0 et u_{-H_2O} et par conséquent U_{O_2}, lorsque la cavitation se fait en présence de chlore, soient différentes de celles observées dans l'eau pure. Cette hypothèse expliquerait suffisamment que la différence $K_{O_2} I_0^{1/2} - U_{O_2}$ des constantes ou plutôt ici des paramètres I_0 et U_{O_2} diminue par suite de l'empoisonnement du gaz de cavitation par le chlore, gaz électronégatif.

Les deux équations simultanées (E'_3) et (H'_3) donnent :

$$\frac{dy}{dt} - \frac{dx}{dt} = K_A (\varepsilon I'_0)^{1/2} . y^{1/2} - U_A.$$

Je n'ai pas réussi à intégrer par des fonctions élémentaires ou même des quadratures. Pour un tel

système non élémentaire on sait que la recherche de solutions peut s'effectuer en recherchant une suite convergente de fonctions dont la limite serait solution. Mais je me suis rapporté aux valeurs expérimentales de x et de y à des instants connus pour tracer la courbe avec $y^{1/2}$. On peut encore considérer ici, que la présence du produit d'oxydation Cl_2 dans le gaz rare argon est l'obstacle essentiel, sans préjuger de l'origine physique de ce fait, qui s'oppose à l'émission de la lumière de Frentzel-Schultes. Bien plus la discordance énorme

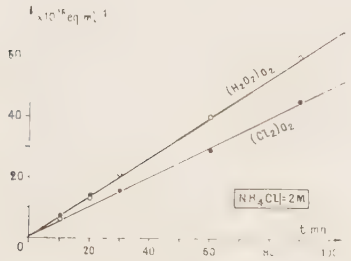

FIG. 38.

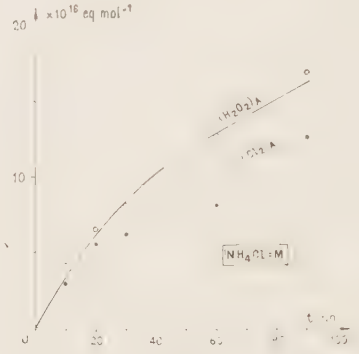

FIG. 39.

Action des U. S. sur les solutions neutres de chlorure d'ammonium. Étude cinétique du rendement de formation de Cl_2 et de H_2O_2.

FIG. 38. — *Sous oxygène.* FIG. 39. — *Sous argon.*

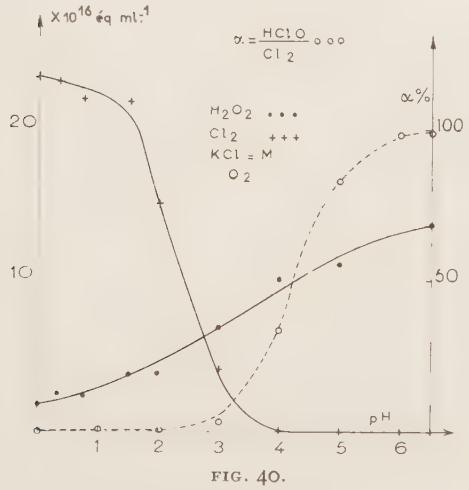

FIG. 40.

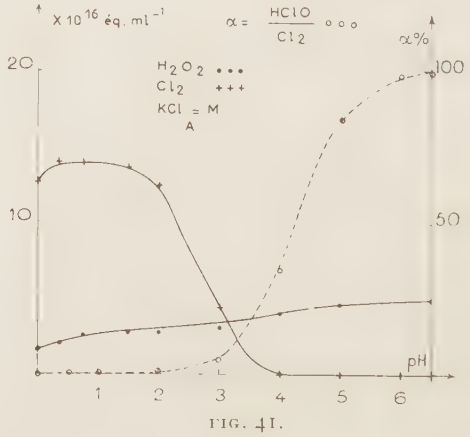

FIG. 41.

Action des U. S. sur les solutions de chlorure de potassium (KCl) = M d'acidité croissante.
Quantité de chlore et d'eau oxygénée formées pour une dose d'énergie de $4\,875 \times 10^{18}$ eV.ml^{-1}.

FIG. 40. — *Sous oxygène.* FIG. 41. — *Sous argon.*

$y_A - x_A = f(t)$ (fig. 43), qui devrait donner l'allure des solutions qui nous intéressent. Il apparaît tout de suite que la pente de la courbe expérimentale diminue, puis s'annule au bout de 40 minutes environ alors que son expression analytique :

$$K_A (\varepsilon I'_0)^{1/2} y^{1/2} - U_A$$

laisse prévoir une augmentation continue de sa valeur qui existe entre les valeurs attendues de l'expression :

$$\frac{dy}{dt} - \frac{dx}{dt} = K_A (\varepsilon I'_0)^{1/2} y^{1/2} - U_A$$

et ses valeurs réelles oblige à considérer que la lumière de Frentzel-Schultes ainsi atténuée est complètement absorbée, et que c'est l'expression $K_A(I'_0)^{1/2} - U_A$,

liant les « paramètres » I'_0 et U_A qui conviendrait le mieux.

La conséquence pratique de l'examen critique de l'oxydation provoquée par les U. S. dans les solutions de KCl est importante. Pour étudier sur les bases habituelles de la photochimique la formation du produit

De plus l'expérience montre que la vitesse de formation du chlore augmente avec la concentration du sel. Dès lors on est amené à représenter son influence sur la constante de vitesse de la réaction par la formule empirique :

$$K_{O_2} = k(Cl^-)^n . (O_2), \qquad K_A = k(Cl^-)^n, (O_2)^p$$

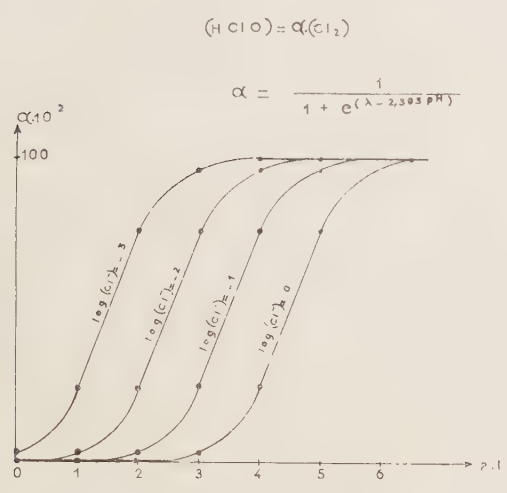

FIG. 42.

FIG. 43.

Dismutation du chlore de valence o dans les solutions de chlorure de potassium d'activité 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} et 1.

FIG. 42. — *Variation du coefficient de dismutation du chlore en fonction du* p*H*.

Action des U. S. sur les solutions de chlorure de potassium.

FIG. 43. — *Incidence de la présence du chlore dans la bulle sur les valeurs respectives* U *et* I_0 *de la constante de vitesse de formation de* H_2O_2 *et de l'intensité lumineuse d'un centre actif.*

d'oxydation X_2 dans les solutions aqueuses d'halogénures, il faut introduire un réactif susceptible d'éliminer au fur et à mesure de sa formation l'halogène libre, inhibiteur physique de la cavitation.

L'expression de la constante de vitesse observée K, qui se déduit de l'équation stœchiométrique (19) :

$$ClO_2 + 4\,Cl^- + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Cl_2 + Cl + 4\,OH^- \qquad (19)$$

est :

$$K = k . (O_2) \frac{k_{19}(Cl^-)^4}{k_{20} + k_{19}(Cl^-)^4} .$$

L'examen du facteur $f(Cl^-) = \frac{k_{19}(Cl^-)^4}{k_{20} + k_{19}(Cl^-)^4}$ permet de préciser la vitesse de la réaction à une concentration quelconque dans l'intervalle étudié 10^{-3} M $\leqslant (Cl^-) \leqslant 3$ M. On remarque que lorsque (Cl^-) augmente, $f(Cl^-)$ tend asymptotiquement vers 1. Lorsque (Cl^-) devient très petit $f(Cl^-)$ tend vers 0.

n étant un nombre variable qui diminue lorsque la concentration augmente. Les indices O_2 ou A indiquent que la composante de la constante de vitesse apparente K, qui dépend comme cela a été indiqué au chapitre IV, de la concentration de l'oxygène au voisinage de la bulle, varie suivant que la sonolyse se fait sans la solution saturée initialement soit d'oxygène, soit d'argon.

Les valeurs de $U(Cl_2)$ sont rassemblées dans le tableau XXI pour essayer de préciser la valeur de n. L'application ici du procédé graphique est compliquée par suite des réactions thermiques simultanées ou successives formant les étapes de transformation d'un système final dont la composition dépend elle-même de l'activité chimique de la bulle. On se bornera donc ici à remarquer que les valeurs expérimentales :

$$U(Cl_2) = f(Cl^-)$$

TABLEAU XXI

(Cl^-)	$(Cl^-)^{1/3}$	$U(Cl_2)_{O_2}$	$U(Cl_2)_A$
10^{-3}	10^{-1}	0	0
2.10^{-3}	$1,25 \times 10^{-1}$	0	0
5.10^{-3}	$1,70 \times 10^{-1}$	0	0
10^{-2}	$2,15 \times 10^{-1}$	0	0
2.10^{-2}	$2,71 \times 10^{-1}$	0	0
5.10^{-2}	$3,68 \times 10^{-1}$	0	0
10^{-1}	$4,64 \times 10^{-1}$	0,04	0,03
2.10^{-1}	$4,85 \times 10^{-1}$	0,12	0,17
5.10^{-1}	$7,94 \times 10^{-1}$	0,51	0,37
1	1	0,99	0,51
2	1,259	2,24	0,55
3	1,442	2,6	0,55

conduisent à un tracé linéaire si on adopte pour n la valeur $n = \frac{1}{3}$ (fig. 26 et 27).

2° **Solutions neutres.** — Dans les solutions neutres de faibles concentrations, il semble que le chlorure de potassium ne soit pas modifié par les ultrasons. Dans les solutions concentrées aucun changement du degré d'oxydation du chlore ne peut être décelé. Mais l'importance de la baisse de rendement de formation de l'eau oxygénée dans ces solutions suggère qu'il y a bien eu d'abord un phénomène photochimique puis interaction entre l'eau oxygénée et le chlore de degré d'oxydation + 1, comme semblent le montrer les figures 40 et 41, lorsque l'on fait varier le coefficient de dismutation du chlore $\alpha = \frac{(HClO)}{(Cl_2)}$ de 100 p. 100 à 0 p. 100 en abaissant le pH de la solution de 6,5 à 1. La décomposition photochimique de l'eau de chlore est connue (80) (81) et il est possible que dans les solutions neutres, la décomposition de l'hypochlorite par la lumière de Frentzel-Schultes ait lieu également.

Interprétation des résultats de la sonolyse de l'eau en présence des ions Cl^-

1° **Solutions acides.** — On admet qu'il n'y a pratiquement pas de décomposition thermique de l'eau oxygénée par l'ion chlore (62, *b*) (75) (82). Si on compare les rendements mesurés en eau oxygénée, donc les valeurs moyennes de $\bar{U}$ correspondant à la sonolyse de l'eau pendant 30 minutes respectivement en présence des ions I^-, Br^-, Cl^-, à la concentration de 10^{-3} M on constate que $U(H_2O_2)_{O_2} = 0,74$ dans le premier cas, $U(H_2O_2)_{O_2} = 0,83$ dans le second cas et $U(H_2O_2)_{O_2} = 0,66$ dans le dernier cas. Dès lors on doit supposer que même dans les solutions diluées de chlorure de potassium, de pH = 1,5 il y a production de chlore et que la disparition de l'eau oxygénée et aussi celle de l'halogène est due principalement à la réaction chimique :

$$Cl_2 + H_2O_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,Cl^- + O_2.$$

Les figures 36 et 37 correspondant au traitement cinétique de la solution de concentration KCl = M, de pH = 1,5 montrent que le rendement en eau oxygénée diminue au fur et à mesure que s'accumule le chlore. On peut indiquer deux causes à cela. En premier lieu la vitesse globale de formation de H_2O_2 :

$$\frac{dx}{dt} = U - k_{24}xy$$

se trouve affectée par le terme $k_{24}xy$ qui correspond à la vitesse spécifique de la réaction thermique.

D'autre part, on doit penser qu'à partir d'une certaine concentration le chlore est un inhibiteur de la cavitation et que la présence de l'halogène dans la phase gazeuse de la bulle présente les inconvénients que l'on observe lorsque le gaz de cavitation tel que l'argon contient des traces de gaz carbonique.

2° **Solutions neutres.** — Dans les solutions neutres, la production sonolytique d'eau oxygénée est inchangée par la présence des ions chlore pour des concentrations $C < 10^{-1}$ M. Pour les concentrations supérieures, la baisse du rendement en eau oxygénée serait due comme dans les solutions acides à son interaction avec le chlore de degré d'oxydation + 1 ou + 4.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, j'ai mis en évidence et j'ai mesuré les effets d'un rayonnement ultrasonore sur l'eau et sur les solutions aqueuses d'iodure, de bromure et de chlorure de potassium dont l'étude n'avait pas été entreprise jusqu'ici puis j'ai essayé de rendre compte du mécanisme des réactions provoquées par les vibrations ultrasonores.

1° *La mesure par la méthode de la balance du flux énergétique transporté dans la cellule d'ultrasonation conduit à une détermination du rendement de formation de l'eau oxygénée pour 100 eV.*

$$G(H_2O_2)_{O_2} = 1 \times 434 \times 10^{-5} = 4,34 \times 10^{-3}$$
$$G(H_2O_2)_A = 0,78 \times 434 \times 10^{-5} = 3,46 \times 10^{-3}$$
$$G(H_2O_2)_{A,O_2} = 5 \times 434 \times 10^{-5} = 21,70 \times 10^{-3}.$$

La première détermination est en bon accord avec celle que Weissler a obtenue à partir de mesures calorimétriques de la puissance acoustique.

2° *Le comportement des iodure, bromure et chlorure de potassium soumis à l'oxydation provoquée par les ultrasons a été étudié et a permis de recueillir des renseignements sur le mécanisme d'oxydation envisagé principalement sur chacun d'eux. De l'ensemble des expériences dont les résultats ont été exposés dans ce travail, il ressort :*

a) *que dans les solutions aqueuses des halogénures* KI, KBr, KCl *qui sont le siège de vibrations ultrasonores de grande fréquence, des modifications temporaires des ions* X^- *sont dues à un effet « indirect » et à une activation par absorption d'un photon ultraviolet de* X^- *aq ;*

b) *qu'une explication de l'oxydation de* X^- *peut dériver du mécanisme que l'on admet dans l'étude de la photosensibilisation par un halogène.*

Lorsque les solutions de $pH = 1{,}5$ *sont traitées sous oxygène la formule cinétique qui se trouve illustrée par les résultats expérimentaux serait de la forme :*

$$\left|\frac{d(X_3^-)}{dt}\right|_{O_2} = I_0^{1/2} . k_{X_2} . (X^-)^n . (O_2) \qquad \frac{1}{4} \leqslant n \leqslant 1$$

pour :

$$X^- = I^-, \qquad X^- = Br^-$$

et en présence du réactif NH_4^+ *:*

$$\left|\frac{d(X_2)}{dt}\right|_{O_2} = I_0^{1/2} . k_{X_2} . (X^-)^n . (O_2)$$

pour :

$$X^- = Cl^-.$$

L'hypothèse suivant laquelle l'halogène agit comme sensibilisateur optique trouve ainsi une justification. D'un point de vue chimique, l'hypothèse d'une photosensibilisation de l'halogène permet d'expliquer la valeur du rendement final.

3° *Enfin ces expériences apportent une nouvelle preuve de la différence du comportement des solutions aqueuses d'halogénures soumises aux rayonnements électromagnétique et ultrasonore. Elles mettent en évidence le caractère très particulier de l'action des vibrations mécaniques par suite des phénomènes photochimiques induits qui sont prédominants et se superposent à l'effet indirect sur le soluté.*

BIBLIOGRAPHIE

Introduction

(1) F. O. Schmitt, C. H. Johnson et A. R. Olson. — *J. A. C. S.*, 1929, **51**, 370.

(2) Bibliographie générale :

a) L. Bergmann. — *Der ultraschall*, 1949, S. Hirzel, Zurich.

b) A. Dognon. — *Les U. S. et leurs applications*, P. U. F., Paris, 1953.

c) B. Carlin. — *Les ultrasons*, Eyrolles, Paris, 1953.

d) R. O. Prud'Homme. — *Thèse Paris*, 1954.

(3) C. Florisson. — *C. R.*, 1952, **235**, 27.

(4) Busnel, Picard et Bouzigues. — *C. R.*, 1952, **235**, 1217 ; *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 97.

(5) P. Renaud. — *a*) *Thèse Paris*, 1954 ; *b*) *J. Chim. Phys.*, 1955, 339 ; *c*) *J. Chim. Phys.*, 1955, 367.

(6) O. Nomoto et S. Okui. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1948, **3**, 47.

(7) R. O. Prud'Homme et P. Grabar. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 323.

(8) R. G. Busnel et D. Picard. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 102.

(9) H. H. Rust. — *Angew. Chem.*, 1952, **64**, 162 ; 1953, **65**, 249.

(10) H. K. Frensdorf et H. M. Clark. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 399.

(11) A. Dognon et Y. Simonot. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 94.

(12) A. Weissler. — *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1953, **25**, 651.

(13) Frentzel et Schultes. — *Z. Physik Chem.*, 1934, **27**, 421.

(14) H. A. Schwartz et A. O. Allen. — *J. A. C. S.*, 1955, **77**, 1324.

Chapitre premier

(15) *Radiation Research*, 1955, vol. **2**, p. 26.

(16) A. Bonnet-Maury et M. Lefort. — *a*) *C. R.*, 1948, **226**, 173 ; *b*) *C. R.*, 1948, **226**, 1363 et 1445.

(17) Snell et Snell. — *Colorimetric methods of analysis*, New York.

(18) *Information technique*, 1956, n° 6, page 21.

(19) Lucas et Grosetti. — *C. R.*, 1954, **238**, 488.

Chapitre II

(20) M. Haïssinski et A. Mangeot. — *Nuovo cimento*, 1956, **10**, 1086.

(21) Loiseleur. — *C. R.*, 1944, **218**, 876.

(22) A. Weissler. — *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1960, **32**, 283.

(23) O. LINDSTROM. — *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1955, **27**, 654.
(24) M. DEGROIS et B. BADILIAN. — *a*) *C. R.*, 1962, **254**, 231 ; *b*) *C. R.*, 1962, **254**, 837 ; *c*) *C. R.*, 1962, **254**, 1213 ; *d*) *C. R.*, 1962, **254**, 1943.
(25) H. GUÉGUEN et M. LEFORT. — *C. R.*, 1959, **249**, 1644.
(26) H. GUÉGUEN. — *a*) *D. E. S.*, Lille, 1957 ; *b*) *C. R.*, 1958, **246**, 942 ; *c*) *C. R.*, 1958, **246**, 1195 ; *d*) *B. S. C. F.*, 1959, 302 ; *e*) *C. R.*, 1961, **253**, 260 ; *f*) *C. R.*, 1961, **253**, 647.
(27) I. G. POLOTSKY. — *J. Chim. Gém. U. R. S. S.*, 1957, **17**, 1048.
(28) M. LEFORT. — *a*) *Action chimique et biologique des radiations*, Masson, 1955 ; *b*) *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 624 et 776 ; *c*) *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 789.
(29) F. G. BLAKE. — Techn. Memor. Haward University Acoust. Res. Lab., 1949, nº 12.
(30) G. W. WILLARD. — *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1963, **25**, 669.
(31) W. WEYL et E. C. MARBOE. — *Research*, 1949, **2**, 19.
(32) W. GRIFFING. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 997 ; *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 939 ; *Industr. Engin. Chem. U. S. A.*, 1955, **47**, nº 6, 1180.
(33) J. FRENKEL. — *Acta Chim. Phys.*, U. R. S. S., 1940, **12**, 317.
(34) A. WEISLER, H. W. COOPER et S. SNYDER. — *J. A. C. S.*, 1950, **72**, 1769.
(35) LLIBOUTRY. — *J. Chim. Phys.*, 1944, **41**, 173.
(36) SMOLUCHOWSKI. — *Acad. Sc. de Cracovie*, 1904, 1907.
(37) R. KLING. — *Revue Scientifique*, 1947, nº 6.
(38) LENARD. — *Ann. Physik.*, 1892, **46**, 584 ; 1915, **47**, 463.
(39) J. J. THOMPSON. — *Phil. Mag.*, 1894, **37**, 341.
(40) H. L. SCHICK. — Rapport américain, 1951, Wisconsin 2, AEC-2.
(41) A. HENGLEIN et R. SCHULTZ. — *Z. Naturforsch.*, 1952, **76**, 484.
(42) P. RIVAYRAND et M. HAÏSSINSKI. — *J. Chim. Phys.*, 1962, **6**, 623.
(43) A. O. ALLEN. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1948, **52**, 479.
(44) M. HAÏSSINSKI, R. KLEIN et P. RIVAYRAND. — *J. Chim. Phys.*, 1962, **6**, 611.
(45) BONNET-MAURY et LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 179.
(46) Mme KOULKES. — *C. R.*, 1956, **243**, 1865.
(47) M. HAÏSSINSKI. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 542.
(48) DEL DUCA, E. YEAGER, M. O. DAVIES et F. HOVORKA. — *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1958, **30**, 301.
(49) M. HAÏSSINSKI et Mlle JULIEN. — *J. Chim. Phys.*, 1960, **57**, 666.
(50) J. PUCHEAULT. — *Actions chimiques et biologiques des radiations*, Masson, 1961.
(51) M. E. FITZGERALD, V. GRIFFING et J. SULLIVAN. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 926.
(51′) E. J. HART. — *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1954, **5**, 139. D. M. DONALDSON et N. MILLER. — *Trans. Farad. Soc.*, 1956, **401**, 652.

CHAPITRE III

(52) *a*) F. O. SCHMITT, C. H. JOHNSON et A. R. OLSON. — *J. A. C. S.*, 1929, **51**, 370.
b) S. C. LIU et H. WU. — *J. A. C. S.*, 1932, **54**, 1005.
c) R. O. PRUD'HOMME et P. GRABAR. — *J. Chim. Phys.*, 1949, 323.
d) H. K. FRENSDORF et H. CLARK. — *J. Chim. Phys.*, 1950, 397.
e) P. RENAUD. — *J. Chim. Phys.*, 1955, 339.
f) N. SEGARD, Th. LEMAIRE et P. VERHOY. — Communication à la Société Scientifique de Bruxelles, 8 novembre 1956.
(53) P. RENAUD et H. GUÉGUEN. — *J. Chim. Phys.*, 1957.
(54) W. M. LATIMER. — *Oxidation potentials*, 1952, Printies Hall, Ed. N. Y.
(55) BRIDIG et WALTON. — *Z. Elektrochemie*, 1903, 104.
(56) BELL, GILL, HOLDEN et WYNNE JONES. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1951, **55**, 874.
(57) HORIGUCHI et HAGESAWA. — *Bull. Inst. Phys. Chem. Research*, Tokyo, 1943, **661**, 22.
(58) *a*) HARVEY — *J. A. C. S.*, 1939, **61**, 2392.
b) PAOUNOFF. — *C. R.*, 1939, **209**, 33.
c) R. O. PRUD'HOMME. — *J. Chim. Phys.*, 1949, 318.
d) M. HAÏSSINSKI et R. O. PRUD'HOMME. — *J. Chim. Phys.*, 1930, **47**, 925.
e) R. O. PRUD'HOMME et R. H. BUSSO. — *C. R.*, 1952, **235**, 1486.
f) A. V. M. PARKE et DUNCAN-TAYLOR. — *J. Chem. Soc.* (G. B.), 1950, 4442.
g) R. O. PRUD'HOMME et Th. GUILMART. — *J. Chim. Phys.*, 1957, 336.
h) D. SRINIVASAN et L. V. HOLROYD. — *J. of applied Physics*, 1961, **32**, 3446.
i) B. KLARNER et R. O. PRUD'HOMME. — *C. R.*, 1963, **256**, 4891.
(59) J. JORTNER, R. D. LEVINE, M. OTTOLENGHI et G. STEIN. — *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 1232.
(60) J. JORTNER, M. OTTOLENGHI et G. STEIN. — *J. Phys. Chem.*, 1962, **65**, 2029, 2037, 2042.
(60′) M. OTTOLENGHI. — *Bull. Res. Counc. of Israel*, vol. **11** A, 1962.
(61) A. BERTHOUD et G. NICOLET. — *J. Chim. Phys.*, 1928, **163**.

CHAPITRE IV

(62) MOHAMMAD et LIEBHAFSKI. — *a*) *J. A. C. S.*, 1933, **55**, 3977 ; *b*) *J. A. C. S.*, 1934, **56**, 1680.
(63) LIVINGSTONE et BRAY. — *J. A. C. S.*, 1923, **45**, 123 L et 9048.
(64) YOUNG. — *J. A. C. S.*, 1950, **72**, 2310.
(65) GRIFFITH, MACKEOWN et WINN. — *Trans. Faraday Soc.*, 1932, **28**, 101.
(66) C. HOCHANADEL. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 587 ; *Rad. Res.*, 1955, **3**, 234.
(67) T. SWORSKI. — *J. A. C. S.*, 1954, **76**, 4687.
(68) V. HENRI. — Conf. à la Soc. Française de Phys., 1926, *Structure de la molécule*.
(69) SCHWARZ et SCHMEISSER. — *Ber.*, 1937, **70B**, 1163.
(70) SCHWARZ et WIELE. — *Naturwiss.*, 1938, **26**, 742.

CHAPITRE V

(71) F. FLOSDORF, A. LESLIE, L. A. CHAMBERS et H. W. MALISOFF. — *J. A. C. S.*, 1936, **58**, 1069.
(72) CHAPIN. — *J. A. C. S.*, 1929, **51**, 2113.
(73) METCALF et SOPER. — *J. A. C. S.*, 1953, 1927.
(74) SWORSKI. — *Rad. Res.*, 1955, vol. **2**, n° 1, 1926.
(75) Mme KOULKES. — *Thèse Paris*, 1959.
(76) M. BURTON et K. KURIEN. — *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 899.
(77) A. V. M. PARKE et DUNCAN-TAYLOR. — *J. Chem. Soc.* (G. B.), 1952, **235**, 1486.
(78) W. C. FERGUSSON, SLOTIN et D. W. G. STYLE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 956.
(79) R. E. CONNICK. — *J. A. C. S.*, 1947, **69**, 1509.
(80) W. YOUNG et J. ALLMAND. — *Can. J. Research*, 1949, **273**, 308.
(81) G. PORTER. — *Disc. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 60.
(82) Mme ANTA. — *Thèse Paris*, 1955.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Cinétique de réactions catalytiques hétérogènes sur métaux

Vu et approuvé :
Paris, le 5 novembre 1963.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

H. GUÉGUEN

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. Masson

DÉPÔT LÉGAL : 1964, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 4119, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 4783. — 1-1964.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13e Série, **Tome 9, 1964**